كيمياء الألبان وتحليلها

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

منشورات جامعة دمشق
كلية الزراعة

كيمياء الألبان وتحليلها

الدكتور
صياح أبو غرة
أستاذ في قسم علوم الأغذية

جامعة دمشق
1437 – 1438 هـ
2016 – 2017 م

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفهرس

المقدمة	7
الفصل الأول التركيب للحليب	9
الفصل الثاني بروتينات الحليب	27
الفصل الثالث ليبيدات الحليب	89
الفصل الرابع غلو سيدات الحليب	137
الفصل الخامس العناصر والاملاح المعدنية في الحليب	175
الفصل السادس فيتامينات الحليب	183
الفصل السابع أنزيمات الحليب	213
الفصل الثامن فيزياء – وفيزياء – كيمياء الحليب وتأثير المعاملات التصنيعية	245
الفصل التاسع القيمة الغذائية للحليب ومشتقاته	283
المصطلحات العلمية	307

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

مقدمة

يحتل الحليب مكاناً هاماً في غذاء الإنسان نظراً لمحتواه العالي من المواد الغذائية الضرورية له كالبروتين والدهن والأملاح المعدنية والغلوسيدات والفيتامينات إضافة إلى أن الأبحاث الحديثة بينت احتواءه على عدد كبير من المواد ذات الطبيعة العلاجية لبعض الأمراض، كما يعد الحليب غذاءً كاملا للأطفال الرضع.لهذه الأسباب مجتمعة احتل الحليب أهمية خاصة في الأبحاث والدراسات العلمية العالمية .

وضع كتاب كيمياء الألبان وتحليلها ضمن مجموعة الكتب المخصصة لطلاب كلية الزراعة العاملين في مجال علوم الغذاء والتغذية ، وقد خصص هذا الكتاب لدراسة التركيب الكيميائي للحليب ومشتقاته ، كما أولينا أهمية خاصة لتأثير المعاملات التصنيعية المختلفة في التركيب الكيميائي للحليب .

يشتمل الكتاب على تسعة فصول ، يهتم الفصل الأول بالخواص الأساسية للحليب ، وبتأثير العوامل المختلفة في تركيبه الكيميائي ، ولكيفية اصطناع مكوناته الأساسية ، أما الفصل الثاني فقد خصص لدراسة بروتينات الحليب من حيث التركيب الكيميائي والبناء والعوامل المؤثرة في ثباته وتهدمه، بينما خصص الفصل الثالث لدراسة ليبيدات الحليب وخاصة تركيبها الكيميائي وبناؤها، والمواد المرتبطة بها، والعوامل المؤثرة في ثباتها وفسادها. كما تناول الفصل الرابع دراسة الخواص الحيوية للاكتوز، بالإضافة لدراسة تركبه الكيميائي، والتحولات الكيميائية والحيوية له ، كما أشرنا إلى طريقة تحضيره وأهم استخداماته .

في الفصل الخامس من الكتاب تعرضنا لتركيب الحليب من الأملاح المعدنية بينما بينا في الفصل السادس منه محتوى الحليب من الفيتامينات. كما درسنا في الفصل السادس أنزيمات الحليب وبينا دورها في التحولات المختلفة له بينما خصصنا قسماً من هذا الفصل لدراسة الأنزيمات المخثرة للحليب، أما الفصل الثامن فقد خصصناه لدراسة الخواص الفيزيائية الرئيسة للحليب ولتأثير المعاملات التصنيعية

المختلفة ، وبينا في الفصل الأخير القيمة الغذائية للحليب ومشتقاته .كما حرصنا على أن يفي هذا الكتاب أيضاً بحلجة العاملين في مجال البحث العلمي ، وحاجة العاملين في تصنيع الحليب ومشتقاته، حيث تضمن الكتاب بعض المشكلات التصنيعية ، كما تضمن اقتراحات لحل هذه المشكلات . وآمل أن يحقق هذا الكتاب الهدف المرجو منه وأرجو ان أكون قد وفقت في بلوغ الهدف .

أ.د. صياح أبوغرة

الفصل الأول

1 – التركيب الكيميائي للحليب

لقد حددت صفات الحليب في عدة مؤتمرات دولية ونصت معظم التشريعات على تعريف الحليب بأنه السائل الذي تفرزه أنثى الحيوانات المنتجة للحليب والخالي من اللبأ والناتج عن حلابة كاملة غير متقطعة لحيوان سليم غير مجهد ومغذى تغذية جيدة كما ، يجب أن لا يحتوي على روائح غريبة ، وعديم اللون ولا يحتوي على بكتريا مرضية. تحدد التشريعات بأن يحوي حليب الأبقار على الأقل 8.25 % من المواد الصلبة اللادهنية ونسبة دهن لا تقل عن 3.25 % .

1-1- المميزات الأساسية للحليب :

أ- سائل معقد التركيب :

الحليب سائل معقد التركيب ، أبيض اللون كثيف ، ذو رائحة مقبولة وذو تفاعل أيوني (pH) قريب من التعادل .

يعد الحليب الغذاء الوحيد لصغار الثديات خلال فترة حرجة من نموها وخاصة بعد الولادة ، حيث يكون النمو خلال هذه الفترة سريعاً ، ولا يمكن إعطاء صغار الثديات خلال هذه الفترة غذاء آخر . إن التركيب المعقد للحليب يؤمن الحاجات الضرورية الأساسية للنمو .

ب- سائل غير متجانس :

الحليب مستحلب للمادة الدهنية الموجودة على شكل حبيبات في سائل يشبه إلى حد ما بلاسما الدم . كما يشكل هذا السائل في الوقت نفسه معلقاً للمواد البروتينية في المصل الذي يشكل محلولا حقيقياً ويحتوي بشكل رئيس على اللاكتوز والأملاح .

يتألف الحليب إذاً من العناصر الأساسية التالية :

الماء ، الدهن ، اللاكتوز ، البروتين ، الرماد . يشكل حليب الأبقار النسبة العظمى من الحليب المستهلك في العالم ويتألف وسطياً مما يلي :

ماء	% 87
دهن	% 3.7 – 3.5
لاكتوز	% 4.9
بروتين	% 3.5
رماد	% 0.7

الماء : يحتوي الحليب على نسبة عالية من الماء (87%) ، ويعد غذاءً مركزاً يؤدي إلى نمو سريع لصغار الثديات ، نظراً لما يحتوي عليه من مواد صلبة توجد بنسب عالية لا توجد في بقية العناصر إما منحلة أو معلقة، يرتبط قسم من الماء مع البروتينات ويدخل قسم آخر منه في ماء التميه للأملاح واللاكتوز .

الدهن : يعد الدهن من أكثر العناصر تغيراً في الحليب ، وتشكل الغلسيريدات الثلاثة نحو 89–99 % منه ، أما القسم الباقي 1–2 % فيتألف من الفوسفوليبيدات ، ستيرولات ، كاروتينوئيدات ، الفيتامينات الذوابة في الدهون A،D،E،K، وآثار من الحموض الدهنية الحرة . يوجد الدهن على صورة حبيبات دهنية يتراوح نصف قطرها بين 500–1500 ملليكرون .

1 – 2 – العوامل المؤثرة في التركيب الكيميائي للحليب :

1 – 2– 1– تأثير نوع الحيوان المُنتج للحليب : يختلف تركيب الحليب من حيوان لآخر، ونبين في (الجدول 1–1) تركيب حليب أهم الأنواع المنتجة للحليب في سوريا مقارنة مع حليب الإنسان.

جدول(1-1) متوسط تركيب بعض أنواع الثديات .

المكونات / نوع الحليب	ماء %	جوامد كلية%	دهن %	لاكتوز %	أملاح%	مواد آزوتية %	الزمن اللازم لمضاعفة الوزن(يوم)
الإنسان (حليب المرأة)	88.3	11.7	3.5	6.5	0.2	1.5	170
الأبقار	87.5	12.5	3.5	4.7	0.8	3.5	35
الأغنام	80.9	19.1	7.5	4.5	1.1	6	20
الماعز	86.4	13.6	4.3	4.5	0.8	4	22
الجاموس	82.2	17.8	7.5	4.7	0.8	4.8	-
الأرانب	70.7	29.3	12	1.8	2	13.5	6

يلاحظ من الجدول غنى حليب الأرانب المواد بالصلبة الكلية وخاصة نسبة الدهن ، يليه الجاموس فالماعز ثم الأبقار ، كما يلاحظ أن هناك تناسباً طردياً بين محتوى الحليب من المادة الصلبة الكلية وزمن تضاعف وزن المولود. مما يقودنا بالتفكير لتعديل تركيب الحليب المعد لتغذية الأطفال ليكون قريباً من تركيب حليب الأم .

1 – 2 – 2- عرق الحيوان : ويبين (الجدول1 – 2) تركيب حليب عدة عروق من الأبقار

جدول 1 – 2 : متوسط تركيب حليب بعض عروق الأبقار

العرق	الإنتاج كغ/سنة	ماء%	دهن%	بروتين%	لاكتوز%	رماد%	جوامد كلية
الجرسي	3814	85.47	**5.5**	3.7	5	0.7	14.53
براون سويس	5012	86.87	**3.85**	3.48	5.08	0.72	13.13
الهولشتاين	5940	87.72	**3.41**	3.32	4.87	0.68	12.28

يبين الجدول السابق أن هناك اختلافاً كبيراً في تركيب الحليب للعروق المختلفة وخاصة في نسبة الدهن ، أما فيما يتعلق بالبروتين والجوامد فإن الاختلاف يبدو ضئيلا . ويبدو أن هناك علاقة بين الدهن والبروتين والجوامد اللادهنية في الحليب .فعند زيادة نسبة الدهن تزداد نسبة البروتين والجوامد اللادهنية ولكن بكمية قليلة تكون الزيادة واضحة في نسبة البروتين أما اللاكتوز والرماد فتكون الزيادة شبه معدومة . هناك اختلافات في تركيب الحليب ضمن العرق الواحد قد تصل إلى 5% تقريباً من القيم السابقة وهي اختلافات ناتجة عن الأقسام.

نلاحظ من الجدول السابق أن هناك تناسباً عكسياً بين كمية الحليب الناتج ونسبة الدهن .

1 –2 –3– عملية الحلابة :

يختلف تركيب الحليب الناتج عن حلابات مختلفة ويتجلى هذا الاختلاف بشكل أساسي في محتوى الحليب من الدسم ، فقد تبين أنه كلما كانت المدة بين الحلابة والآخرى قصيرة زادت نسبة الدسم وهذا يتعاكس طبعاً مع كمية الحليب الناتجة حيث

تقل كلما قصرت المدة بين حلابتين .وإن تساوي المدة بين حلابتين لا يعني تساوي نسبة الدسم في الحليب الناتج، فقد تبين أن حليب المساء أغنى بالدسم من حليب الصباح ولو تساوت الفترة بين الحلابتين وربما يكون ذلك ناتجاً عن ترك الحيوان طليقاً خارج الاصطبل في النهار، وقد يختلف تركيب الحليب أيضاً في أثناء مراحل عملية الحلابة ، ولقد تبين أن نسبة الدهن ترتفع بتقدم عملية الحلابة لذا فإن الحليب الناتج عن حلابة غير كاملة يشبه الحليب منزوع الدسم . يبين الجدول 1-3 تغير نسبة الدسم أثناء الحلابة . فعند تقسيم كمية الحليب الناتجة إلى 4 أقسام تبين أن حليب القسم الأخير يكون أغنى بالدهن من بقية الأقسام.

جدول 1-3 :تغير نسبة الدهن في الحليب خلال مراحل عملية الحلابة

	بقرة 1	بقرة 2	بقرة 3
القسم الأول	0.57	2.09	1.73
القسم الثاني	1.82	2.66	2.65
القسم الثالث	4.15	3.66	3.82
القسم الرابع	5.56	6.42	4.80

هناك اختلاف في تركيب الحليب الناتج عن أرباع الضرع المختلفة سواء في مكونات الحليب الصغرى

أو الكبرى . فقد تبين أن نسبة الدهن في الحليب الناتج عن أرباع الضرع المحلوبة أولاً تكون أعلى من الحليب الناتج عن الأرباع المحلوبة فيما بعد .

1 -2 -4- مرحلة الإدرار :

يفرز الضرع في الايام القليلة الأولى بعد الولادة مادة تسمى اللبأ ، وهي تختلف في تركيبها تماماً عن تركيب الحليب الطبيعي . يكون اللبأ أصفر اللون ، ذا رائحة

قوية ويحتوي على نسبة كبيرة من غلوبيولينات المناعة ، وهو أغنى من الحليب بسائر المكونات عدا اللاكتوز والبوتاسيوم وحمض البانثونيك والماء طبعاً . يصبح تركيب الحليب طبيعياً بعد 5 أيام من الولادة . ونبين في الجدول 1–4 مقارنة بين تركيب اللبأ والحليب الطبيعي .

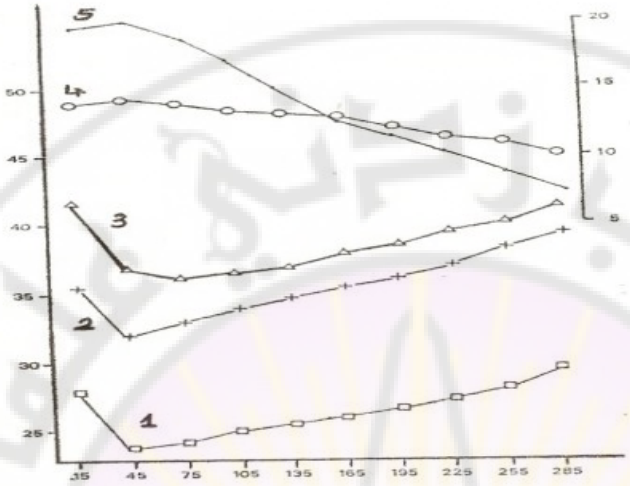
جدول 1 –4 : مقارنة بين تركيب اللبأ والحليب الطبيعي

	الكثافة	مادة جافة غ/ لتر	دهن غ/ لتر	مواد آزوتية كلية غ/ لتر	كازئين غ/ لتر	البومين غ/ لتر	غلوبيولين غ/ لتر	لاكتوز غ/ لتر	مواد معدنية غ/ لتر
اللبأ أول حلابة	1.060	252	50	160	30	40	80	30	12
حليب	1.032	130	39	35	27	4.5	0.7	49	7.5

لا يتغير تركيب الحليب خلال مرحلة الإدرار عند الأبقار غير الحاملة باستثناء انخفاض طفيف في نسبة المواد اللادهنية . أما عند الأبقار الحوامل فإن التغيير يكون أكثر ملاحظةً حيث تنخفض نسبة الجوامد اللادهنية بعد الولادة وحتى 2 –3 أشهر ثم تزداد بشكل بطيء حتى ستة أشهر ثم تزداد بنسبة عالية حتى نهاية فترة الحلابة .

تتغير نسبة البروتينات بطريقة تغير المادة الصلبة اللادهنية نفسها ، أما الدهن فيتغير بنسبة عالية أثناء مرحلة الإدرار ولكنه يشبه التغيير في المواد الصلبة اللادهنية أيضاً ، حيث ترتفع نسبة الدهن بعد الولادة ثم تنخفض إلى أدنى حد بعد 1 – 2 شهراً ثم تزداد تدريجياً خلال

الاشهر اللاحقة .أما فيما يتعلق باللاكتوز فيبدو أنه يتغير بطريقة تغير كمية إنتاج الحليب نفسها وهو ينخفض قليلا مع تقدم مرحلة الإدرار (شكل 1 –1).



شكل 1-1 : تأثير مرحلة الحلابة في التركيب الكيميائي للحليب

فيما يتعلق بمحتوى الحليب من العناصر المعدنية ، يبدو أن لمرحلة الإدرار تأثيراً ملحوظاً يتلخص بالنقاط الرئيسة التالية :

1- ينخفض محتوى الفوسفور والكالسيوم قليلا في منتصف مرحلة الإدرار

2- ينخفض محتوى الحليب من البوتاسيوم بسرعة

3- يزداد الصوديوم بشكل ملموس في نهاية مرحلة الإدرار

4- إن العلاقة من الكالسيوم/ فوسفور والتي تساوي 1 في اللبأ تصبح مساوية 1.5 -1.7 في الحليب في نهاية مرحلة الإدرار

5- إن انخفاض البوتاسيوم واللاكتوز في نهاية مرحلة الإدرار يرافقه ارتفاع في الكلوريدات وفي الصوديوم للحفاظ على ضغط حلولي متزن

6- ينخفض اليود والزنك تدريجياً أما الحديد فيبدو أنه ثابت أو يرتفع قليلا

إن محتوى اللبأ من المعادن أعلى من الحليب بمقدار 2 -4 مرات تقريباً .

إن وجود اللبأ في الحليب يسبب عدة مشكلات في أثناء عمليات تصنيع الحليب أهمها:

1-يتخثر اللبأ بالحرارة

2-لا يتخثر بوساطة المنفحة

3-يسبب طعماً غير مقبول في الجبن أثناء مرحلة الإنضاج

1 – 2 –5- فصل السنة :

يلاحظ انخفاض في نسبة الجوامد الكلية خلال شهر حزيران مقارنة مع شهر أيار، وهذا ناتج عن انخفاض في نسبة الدهن، البروتين، والرماد .ويعزى هذا الانخفاض إلى تغيرات الغذاء أو الحرارة .

يتغير محتوى اللاكتوز قليلا وللمحافظة على الضغط الحلولي للحليب فإن ارتفاع نسبته يرافقه انخفاض في الجوامد الآخرى . أما انخفاض نسبته فيلازمه ارتفاع في بقية الجوامد .يلاحظ أيضاً اختلاف في نقطة انصهار دهن الحليب من فصل لآخر وهذا ناتج عن الاختلاف في تركيب الأحماض الدهنية الداخلة في تركيب الدهن.

1 - 2 –6– الحرارة :

إن تغير درجة الحرارة من -1 وحتى + 23 لا تؤثر في إنتاج الحليب أو تركيبه ، أما درجات الحرارة أقل من -1 أو أعلى من 24 مْ فتؤثر بشكل واضح في إنتاج الحليب وتركيبه . فقد بين بعض الباحثين أن ارتفاع الحرارة عن 27 مْ يؤدي إلى انخفاض في إنتاج الحليب وفي محتوى المواد الآزوتية واللاكتوز ، أما نسبة الدهن فهي ترتفع مع ارتفاع الحرارة عن 27 مْ وعند انخفاض الحرارة عن 5 مْ .

أما ارتفاع الحرارة إلى درجات عالية أعلى من 30 مْ فيؤدي إلى ارتفاع في

1- نسبة الآزوت اللابروتيني

2- كمية حمض البالمتيك وحمض الستياريك وانخفاض في محتوى :

1-الليبيدات الكلية

2-المادة الجافة

3-الآزوت الكلي

4-اللاكتوز

5-حمض الأوليك

6-الأحماض الدهنية ذات سلسلة الكربون القصيرة (6 – 10)

7-حمض الليمون والكالسيوم

أما انخفاض درجة الحرارة ل – 15 مْ يؤدي إلى

1-زيادة نسبة حمض الدهن

2-زيادة المادة الجافة الكلية

3-زيادة كمية الآزوت الكلي

4-انخفاض العلاقة دهن/ مادة جافة كلية

يتلخص تأثير البرودة في الحليب في النقاط التالية

1-زيادة الحاجة إلى الطاقة بسبب زيادة إنتاج الحرارة من قبل الحيوان

2-انخفاض تزويد الضرع بالعناصر الغذائية نظراً لانخفاض كمية الدم التي تمر بالثدي

3-تأثير مباشر للبرودة في اصطناع الحليب وإفرازه

1– 2– 7– نوع الغذاء ومستوى التغذية :

تؤثر كمية الغذاء ونوعه تأثيراً كبيراً في تركيب الحليب . فقد تبين أن انخفاض كمية الغذاء المعطاة للحيوان يؤدي إلى انخفاض في إنتاج الحليب يرافقه انخفاض في نسبة الجوامد اللادهنية ، أما نسبة الدهن فلا تتغير . وتعود نسبة الجوامد اللادهنية إلى قيمتها الأصلية عند إعادة إعطاء الحيوان حصة غذائية كافية.

عند تغذية الحيوان بشكل جيد، قبل الولادة ، يزيد من نسبة الدهن في الحليب بحدود 28% ويزيد نسبة الجوامد اللادهنية 11% خلال ثلاثة أشهر الأولى من الحلابة ، على حليب ناتج من أبقار مغذاه تغذية سيئة قبل الولادة أما التغذية غير

الكافية بعد الولادة فتسبب زيادة في نسبة الدهن ونقصاً في نسبة الجوامد اللادهنية ناتجاً عن نقص في نسبة البروتين بشكل خاص . كما تزداد نسبة الحموض الدهنية غير المشبعة في الدهن نتيجة لزيادة نسبة حمض الأولييك .

إن انخفاض كمية المواد الكربوهيدراتية في عليقة الحيوان له تأثير كبير في تركيب الحليب، حيث إن إعطاء الحيوان العلائق الخضراء الطرية كالذرة بالإضافة إلى المركزات الغذائية الآخرى وغياب التبن والقش من العليقة يؤدي إلى انخفاض في كمية الدهن في الحليب ، حيث يشجع هذا النظام الغذائي التخمرات غير العادية ، فتنشط التخمرات اللبنية مما يؤدي لخفض رقم ال pH وتثبيط التخمرات الخلية التي يتم بوساطتها اصطناع الليبيدات في حليبها. إن زيادة نسبة الدسم في العليقة لا تزيد من نسبة الدسم في الحليب ، حيث إن دهن العليقة لا يسهم إلا بنسبة 25% من الدهن في الحليب .

تؤدي زيادة الزيوت النباتية في العليقة إلى زيادة نسبة الحموض الدهنية غير المشبعة كحمض اللينولييك، وهذه صفة مرغوب فيها عند العاملين في مجال التغذية .

إن إعطاء الحيوان كمية كبيرة من الغذاء أو إضافة مواد مركزة تؤدي إلى زيادة طفيفة في نسبة الجوامد اللادهنية . ولا تؤدي زيادة نسبة البروتين في العليقة إلى زيادة نسبته في الحليب ، وإنما تزداد نسبة الآزوت اللابروتيني .

إن زيادة نسبة الجوامد اللادهنية في الحليب الناتجة عن التغذية الجيدة سببها زيادة في نسبة البروتينات بشكل خاص اما نسبة اللاكتوز فتبقى ثابتة .

هناك تأثير كبير لنوع الغذاء في مستوى الفيتامينات في الحليب وخاصة الفيتامينات الذوابة في الدهن فالغذاء الغني بهذه الفيتامينات يؤدي لزيادة نسبتها في الحليب .

1 -2 -8- صحة الحيوان :

إن لصحة الحيوان تأثيراً هاماً في تركيب الحليب ، فإصابة الحيوان بالتهاب الضرع ، يؤدي إلى تغيير هام في تركيب الحليب ، حيث يقترب تركيب الحليب من تركيب بلاسما الدم . حيث يلاحظ زيادة في محتوى :

1-بروتينات المصل

2-المواد المعدنية – فوسفور – صوديوم – كالسيوم – بوتاسيوم – كلور

وانخفاضاً في محتوى :

1 -اللاكتوز

2 – الكازئينات

3 – الليبيدات الكلية

4 – حمض الليمون

فيما يتعلق بالبروتينات نلاحظ زيادة كبيرة في غلوبيولينات المناعة وألبومينات المصل، وانخفاضاً في بيتالاكتوغلوبيولين وكازئين غاما أما ألفالاكتالبومين فلا تتغير نسبته . كما يلاحظ ارتفاع في نسبة كازئين كابا .

أما نسبة الآزوت اللابروتيني فلا تتأثر

الجدير بالذكر أن دليل الكلور – لاكتوز يستخدم للدلالة على التهاب الضرع.

1 – 2 –9– عوامل أخرى :

1-**عمر الحيوان** : تنخفض نسبة الدهن قليلا مع تقدم الحيوان بالسن كما تنخفض نسبة الجوامد اللادهنية أيضاً بمقدار ضعف انخفاض قيمة الدهن . ويعد الكازئين واللاكتوز من أكثر الجوامد اللادهنية تأثراً، يلاحظ انخفاض في نسبة الجوامد اللادهنية يتراوح بين 0.21 – 0.45 % في السنة السابعة للحلابة .

2-**الأحوال الجوية** : ينخفض إنتاج الحليب في السنوات الجافة ، وترافق ذلك بنقص في الجوامد اللادهنية وزيادة في نسبة الدهن، أما في السنين الرطبة فيلاحظ أن نسبة الجوامد اللادهنية تميل للانخفاض .

3-**فترة الشبق** : يلاحظ اختلاف بسيط في تركيب الحليب مترافقاً مع انخفاض كميته في أثناء فترة الشبق عند الحيوان.

4-**فترة الحمل** : يؤثر الحمل بطريقة غير مباشرة في تركيب الحليب، وذلك بسبب تعجيل نهاية فترة الحلابة . تزداد الجوامد في الحليب خاصة اللادهنية بدءاً من الشهر الرابع للحمل وتستمر الزيادة حتى نهاية مرحلة الإدرار .

5-**التمارين الرياضية** : للتمارين الرياضية تأثير كبير في تركيب الحليب، فترك الحيوان طليقاً يؤدي إلى زيادة كمية العلف التي يستهلكها الحيوان وهذا يؤدي لزيادة نسبة الدهن مقارنة مع الحيوانات التي تبقى مقيدة في الاصطبل .

1 -3 - اصطناع مكونات الحليب :

تم تركيب معظم الحليب في الضرع (اللاكتوز، الدهن ، الغلسيريدات الثلاثية، الكازئينات ، بيتإلاكتالبومين ، حمض الليمون) وتمثل هذه المواد نحو 92% من المادة الجافة الكلية للحليب . أما باقي المكونات فتأتي مباشرة من الدم ، ومع هذا فإن بعض الدراسات تشير إلى أن قسماً من غلوبيولينات المناعة يتشكل في الضرع .

إذا نظرنا إلى احتواء بلازما الدم على بعض مكونات الحليب أمكننا أن ندرك إمكان انتقالها للحليب مباشرة ، بينما نلاحظ أن هناك غياباً لبعض المواد في بلازما الدم، ولهذا من الضروري اصطناعها في الضرع جدول (1-5)

جدول 1 -5 : مقارنة بين بلازما الدم وحليب الأبقار غ /كغ

العنصر	بلازما الدم	الحليب
ماء	91	110
غلوسيدات	0.5	48
بروتيدات كلية	76	33.5
بروتينات منحلة	76	6.5
كازئينات	0	27
ليبيدات كلية	4.5	38.5
غليسريدات ثلاثية	0.5	38

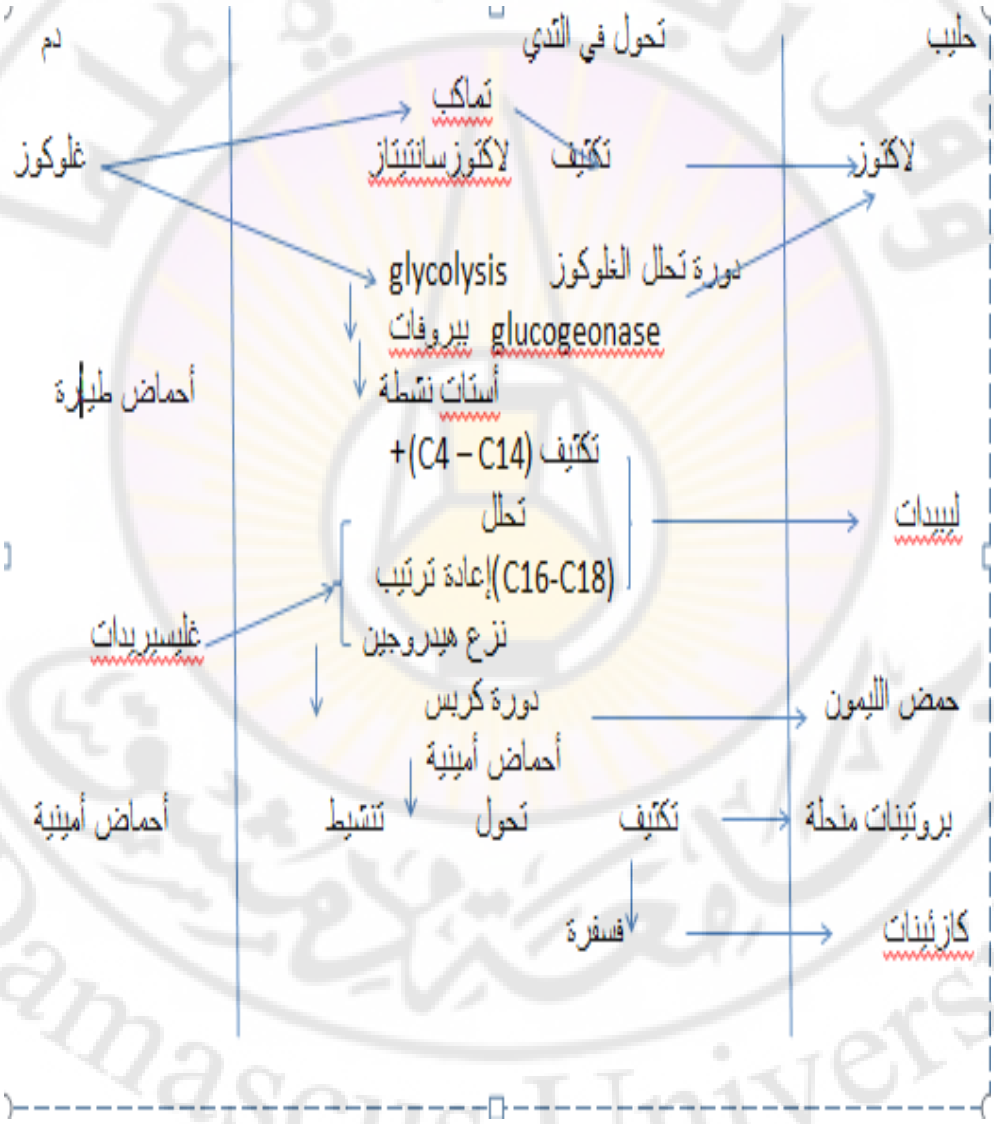
كولستريدات	1.7	آثار
فوسفوليبيدات	2.3	0.4
مواد معدنية		
رماد	9	7
فوسفور	0.1	1
كالسيوم	0.1	1.2
صوديوم	3.4	1
بوتاسيوم	0.3	1.5
كلور	3.5	1
حمض الليمون	آثار	2

لغدة الضرع إذاً نشاط كبير في تركيب هذه العناصر عن طريق استخدام المواد القادمة من الدم.ينخفض هذا النشاط أحياناً وخاصة عند ارتباط الجزيئات الكبيرة مع بعضها بروابط كيميائية كالأحماض الدهنية الحاوية على عدد كبير من ذرات الكربون، أما في باقي الحالات فيكون النشاط كبيراً وخاصة عندما يعتمد على جزيئات صغيرة خاصة (الأحماض الأمينية والأحماض الدهنية الطيارة).

يحتوي الحليب على أمثلة لهذا النشاط التركيبي، وهذا يتعلق بمواد منحلة بنسب بسيطة تشكل مراحل متوسطة في العمليات الحيوية والتي تؤدي إلى تشكيل الفوسفوليبيدات، ليبيدات، بروتيدات، أسترات فوسفورية للسكريات، أحماض دهنية طيارة، أحماض كيتونية، نيوكلوتيدات، حمض أوروتيك .

يبدي ، النشاط الحيوي التركيبي في غدة الضرع عند المجترات مظهراً خاصاً ، بسبب إنتاج كمية من الأحماض الطيارة ، (وخاصة حمض الخل ، حمض البروبيونيك) في الكرش .

تنتقل هذه الأحماض إلى الضرع عن طريق الدم حيث يتم استخدامها . ويوضح الشكل (1 –2) الطرق الرئيسة المختلفة لتشكل مكونات الحليب.



الشكل 1 – 2: طرق تشكل الحليب

1 – 3 – 1 – اللاكتوز :

يعد غلوكوز الدم المكون الرئيس للاكتوز ، حيث تتم مماكبة جزء من الغلوكوز في أنسجة الضرع إلى غالاكتوز ، ثم يربطه بالجزء الباقي من الغلوكوز ليشكل جزيئة لاكتوز. تتم عملية التماكب بالمرور بمراحل وسطية ، غلوكوز ، فوسفات ، UDP غالاكتوز. (يوريدين ثنائي فوسفات) URIDINE DIPHOSPHATE ويتم التكاثف بوساطة أنزيم هام هو اللاكتوز سانتيتيز LACTOSE SYNTHETASE والذي يتألف من جزئين أحدهما ألفالاكتالبومين .

يمكن للضرع أيضاً أن يركب اللاكتوز بدءاً من الأحماض الدهنية الطيارة عند المجترات خاصة، وتكون نسب اللاكتوز المركبة بهذه الطريقة 10% فقط .

1 – 3 – 2 – الليبيدات :

تشكل الأحماض الدهنية والغليسرول المكونات الرئيسة للغليسريدات الثلاثية للمادة الدهنية ، والتي يأتي قسم منها من الدم ، وتركب القسم الآخر في الضرع بدءاً من جزيئات صغيرة .

تُعد الأستات وبيتا هيدروكسي بيوترات الطلائع الهامة لهذا التركيب عند المجترات، ويعد حمض البروبيونيك طليعة الأحماض الدهنية الحاوية عدداً مفرداً من ذرات الكربون .

يتم الإصطناع تدريجياً عن طريق تكثيف مجموعات حاوية ذرتين كربوناً حتى حمض البالمتيك ضمناً .

يمكن أن تتأثر هذه العملية بوساطة الهرمونات كالأنسولين ولكن يبدو أن هذا الهرمون غير فعال عند المجترات.

تأتي الأحماض الدهنية الحاوية عدداً من ذرات الكربون أكبر من 16 من الدم وتُمتص على شكل غليسريدات ثلاثية . من الملاحظ أن نسبة الأحماض الدهنية الموجودة في الدهن الغذائي تشارك بنحو 25% من دهن الحليب .

يختلف تركيب الغلسيريدات الثلاثية الموجودة في الدم عن تركيبها في الحليب ، ولا يعرف فيما إذا كان السبب هو إعادة ترتيب بسيط وللأحماض الدهنية الممتص، أو أن هذا عائد لهدم لاحق ثم إعادة بناء هذه الغلسيريدات .

1 -3-3- البروتينات :

يتم تركيب البروتينات الرئيسة للحليب في الضرع بدءاً من الأحماض الأمينية الحرة ، ولم تتم الإشارة إلى أن البروتينات الناتجة عن الضرع تأتي من الببتيدات أو البروتينات الخام .

ربما يتم تشكيل الروابط بين الأحماض الأمينية لإنشاء السلسلة الببتيدية كما يجري في الأنسجة الآخرى (تنشيط ، تحول بوساطة ARN ، تكثيف). يأتي قسم من الأحماض الأمينية من الدم وقسم آخر يتم تركيبه في الضرع بدءاً من الغلوكوز، أستات.

أما مصدر الآزوت فغير معروف تماماً، أما الفوسفور المرتبط مع الكازئينات فيأتي من الفوسفور اللاعضوي في الدم ، ويتم إدخاله في السلسلة الببتيدية بعد اصطناعها بمساعدة فوسفو بروتين كيناز .

يقوم البرولاكتين PROLACTINE ، المثبت على مستقبل موجود في غلاف الحلمة المفرزة، بتحريض اصطناع الكازئينات، بينما يحد البروجسترون PROGESTRONE بشدة من هذا التنشيط .

يمكن للأبقار أن تنتج حليباً يحوي نسبة عالية من البروتينات، عند استهلاكها غذاءاً لا يحوي إلا على يوريا وأملاح الأمونيوم المرتبطة بمواد كربوهيدراتية نقية وفيتامينات وأملاح معدنية .

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثاني

2 – بروتينات الحليب

تشكل المواد الآزوتية القسم الأكثر تعقيداً في الحليب ، وعلى الرغم من التقدم العلمي الكبير، ومن استخدام الطرق الحديثة في التحليل (المجهر الالكتروني، الرحلان الكهربائي) فلا يعرف حتى الأن تركيبه بدقة ولا التغيرات الممكن أن تطرأ عليه في أثناء التصنيع .

يتمتع الجزء البروتيني في الحليب بأهمية كبرى للأسباب التالية :

1 – تشكل المواد الآزوتية في الحليب نسبة عالية من بين مكوناته الآخرى فهي تعادل نسبة الدهن في حليب المجترات، أما في حليب الأنواع الآخرى فتشكل الجزء السائد ولذا فهي تؤدي إلى نمو سريع لهذه الحيوانات .

2 –إن وجود البروتينات على صورة مذيلات يضفي عليها صفات فيزيا– كيميائية خاصة، الصفات المتعلقة بثباتها تجاه المؤثرات والمعاملات التي يتعرض لها الحليب خاصة.

3 – تحوي بروتينات الحليب سائر الحموض الأمينية الأساسية الضرورية ميلارد.

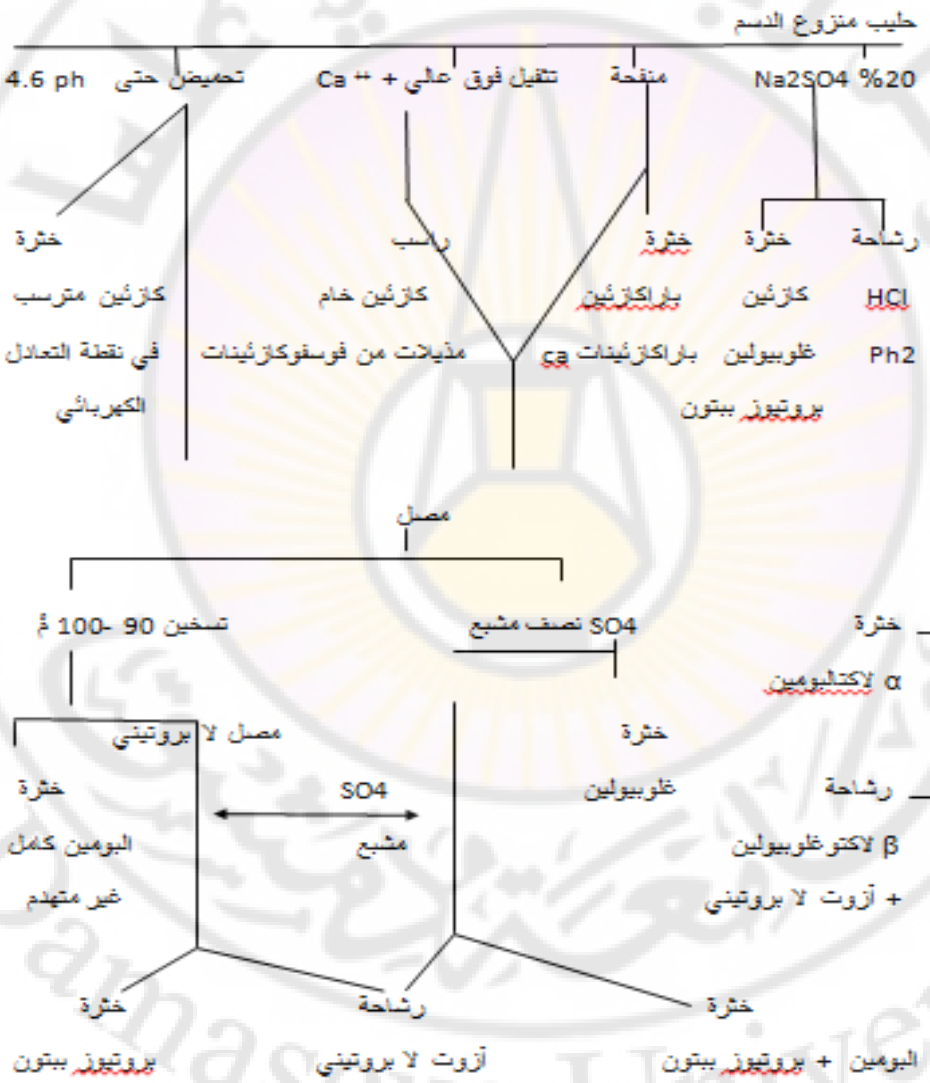
4 – تدخل البروتينات في بناء الخلايا الحية، وتؤدي دوراً حيوياً هاماً أحياناً (أنزيمات، مانعات النشاط الأنزيمي، الأجسام المضادة). كما تتمتع بعض البروتينات بخواص مناعية .

المواد الآزوتية الموجودة في الحليب متعددة ومختلفة ،كانت تصنف هذه المواد بحسب سلوكها تجاه العوامل المرسَبة للبروتينات ، في خمس مجموعات :

كازئين – غلوبيولين – بروتيوز ببتون –البومين – مواد آزوتية لا بروتينية .

تظهر هذه المواد في الشكل 2–1 حيث نوجز فيه الطرق التقليدية لفصل هذه المواد في المخبر .

إن استخدام هذه الطرق لا تمكن من الحصول على مواد بروتينية نقية ، وسنشير في هذا الفصل إلى طرق أخرى للفصل أدق من هذه الطرق .



شكل 2-1 : فصل المكونات الرئيسة للحليب

كما يبين الجدول 2-1 الأجزاء الآزوتية التي سنتعرض لدراستها في هذا الفصل مع النسب المئوية المتوسطة في حليب الأبقار العادي

جدول 2-1 : توزيع المواد الآزوتية الرئيسة لحليب الأبقار

	نسب وسطية			
	غ / لتر		نسبة مئوية	
بروتيدات كلية	32		100	
1- بروتينات				
أ --- كازئين متعادل كهربائياً	25		78	100
- كازئين الفا س 1		9		36
- كازئين الفا س 2		2.5		10
- كازئين بيتا		8.5		34
- كازئين كابا		3.2		13
- كازئينات غاما		1.75		7
ب – بروتينات المصل	5.4		17	100
1- البومين				
- بيتا لاكتوغلوبيولين		2.7		50
- الفالاكتالبومين		1.2		22
- البومين المصل		0.25		5
2 - غلوبيولينات المناعة		0.65		12
3 - بروتيوز ببتون		0.56		10
2 – الماد الآزوتية اللابروتينية	1.6		5	

2– 1 البروتينات :

البروتينات جزيئات عملاقة غير متجانسة، تجمع بداخلها وحدات ممثلة ب 20 حمضاً أمينياً متحدة بوساطة روابطة ببتيدية وتوجد على شكل سلاسل غير متفرعة . إن تركيب هذه الجزيئات وتوضعها الفراغي الخاص ، يضفي عليها صفات خاصة . تترسب البروتينات بسهولة في محاليلها باستخدام عدة مواد مرسَبة وخاصة ثلاثي كلور حمض الخل ، حمض فوسفوتنغستيك ،وكذلك بوساطة استخدام تراكيز عالية من أملاح المعادن .

نميز في الحليب ثلاث مجموعات كبرى من البروتينات :

أ – **الكازئين الكامل** : يمثل هذا الجزء الآزوتي النسبة الكبرى من بروتينات الحليب (80% من الآزوت الكلي) .وهو معقد من بروتينات مفسفرة ، وهو يميز البروتينات عن غيرها لأنه لا يوجد في الدم ولا في أنسجة الثدييات الآخرى . يترسب الكازئين بإضافة حمض إلى الحليب للوصول إلى 4.6 pH ولهذا السبب سمي البروتين غير المنحل .

ب – بروتينات المصل : توجد هذه البروتينات بنسبة ضئيلة ، وتمتلك أغلبها صفات الألبومينات والغلوبيوليينات، وهي تترسب بوساطة الحرارة فوق 100 % .يتم تمثيل قسم من هذه البروتينات في الثدي، أما القسم الباقي فيأتي عن طريق الدم .

ج – البروتيوز ببتون: هي بروتينات تحتوي في تركيبها على سكر، وهي تشكل جزيئات متوسطة في الحجم بين البروتينات والببتيدات ، وتوجد بكميات ضئيلة في الحليب .

2– 2 – المواد الآزوتية اللابروتينية : هي عدد كبير من المواد ذات وزن جزيئي أقل من 5000 . تبقى في المحلول بعد ترسيب البروتينات وتملك تركيباً كيميائياً مختلفاً .توجد بكميات ضئيلة في الحليب .

2– 3 – التركيب الكيميائي لبروتينات الحليب :

تعد بروتينات المصل ألفالاكتالبومين، بيتإلاكتالبومين من البروتينات المتجانسة وهي البروتينات الأسهل تركيباً والتي لا تحتوي إلا على أحماض آمينية .

أما كازئينات ألفا س وبيتا فتعد من الكازئينات المفسفرة (الحاوية على الفوسفور) ، أما كازئين كابا فهو يعد من البروتينات الكربوهيدراتية (الحاوية في تركيبها سكراً) .

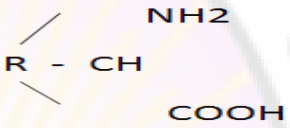
يبين الجدول 2–2 تركيب البروتينات الرئيسة من الأحماض الأمينية في حليب الأبقار.

جدول 2–2 تركيب بروتينات الحليب من الأحماض الأمينية . نسبة مئوية من المادة الجافة

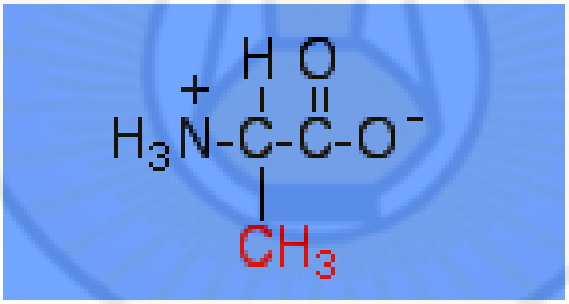
الأحماض	تركيب كازئينات حليب الأبقار				بيتالاكتو	الفالاكتا	بروتيدات	الكازئين الكامل		
الأمينية	الفاس	بيتا	كابا	غاما	غلوبيولين	البومين	كلية	أبقار	أغنام	إنسان
ASP	7.5	4.9	7.3	4	11.3	18.6	7.4	7.1	6.9	7.5
THR	3	5.1	6.6	4.4	5.1	5.5	4.7	4.9	3.6	4.3
SER	5.8	6.8	6.1	5.5	3.5	4.7	6	6.3	5.8	4.3
GLU	20.9	23.2	17.1	22.9	19.1	12.8	23.9	22.4	20.7	18.3
PRO	7.8	16	8.7	17	5.22	1.9	11.3	11.3	10.8	10.9
GLY	2.3	2.4	1.3	1.5	1.2	3.2	2.0	2.7	2	1.8
ALA	3.1	1.7	5.4	2.3	6.7	2.1	3.5	3	3	2.8
SYS	0	0	2.8	0	3.4	6.4	1.8	0.3	1.3	1.9
VAL	5.3	10.2	5.1	2.3	6.1	4.6	7	7.2	6.4	4.8
MET	2.4	3.4	1	4.1	3.1	0.9	2.5	2.8	0.6	0.7
ILE	5.1	5.5	6.1	4.4	6.7	6.8	6.5	6.1	4.4	4.4
LEU	8.6	11.6	6	12	15	11.5	10	9.2	9.7	10.8
PHE	5.6	5.8	4	5.8	3.5	4.4	4.9	5	5.2	3.8
TRP	2.1	0.8	1	1.2	2.6	6	1.4	1.7	2.2	2.4
LYS	8.5	6.5	5.7	6.2	11.9	11.4	7.9	8.2	7	3.8
HIS	2.7	3.1	1.6	3.7	1.6	2.8	2.7	3.1	2.5	2.1
ARG	3.7	3.4	4	1.9	2.7	1.1	3.7	4.1	2.6	2

تتأثر خواص البروتينات بمحتواها من الأحماض الأمينية التي تنتمي لعدة فئات حسب طبيعة السلسلة الجانبية للحمض الأميني المرتبطة بالمجموعة الرئيسة – COOH – CH – NH_2 – ويبين الشكل 2-2 الصيغة الكيميائية وللأحماض الأمينية الموجودة في بروتينات الحليب .

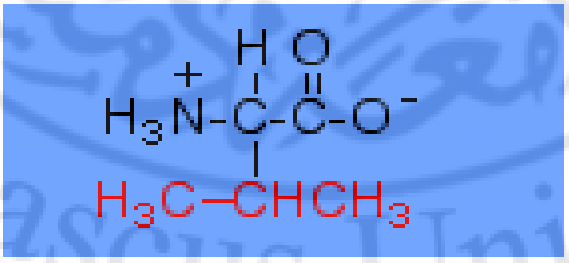
الأحماض الأمينية المعتدلة :



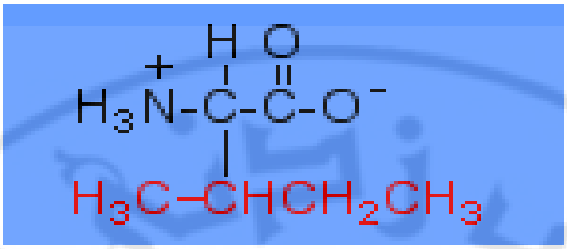
R=C=0= GLY R = 1 = ALA R=3 =VAL ، R= 4 = ILE ،LEU



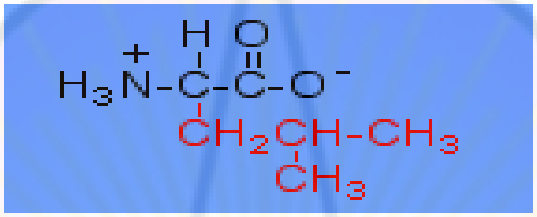
Ala



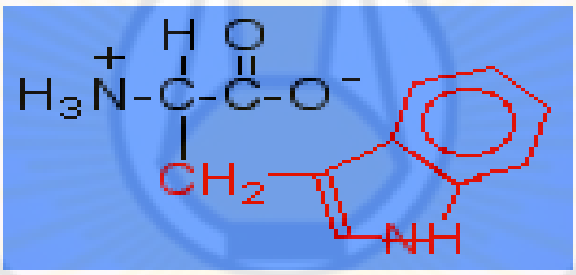
Val



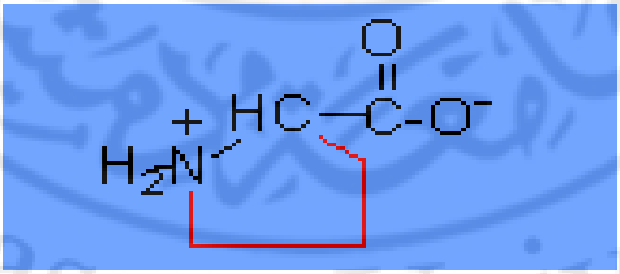
Ile



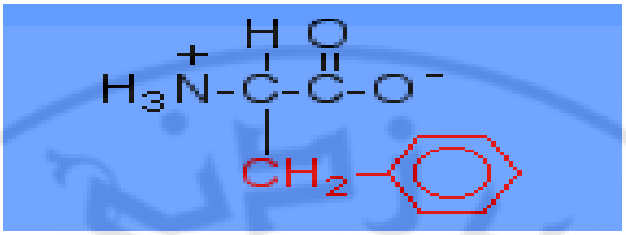
Leu



trp

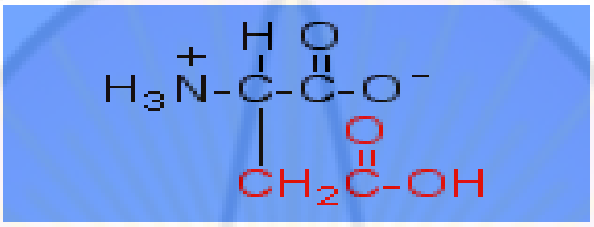


Pro

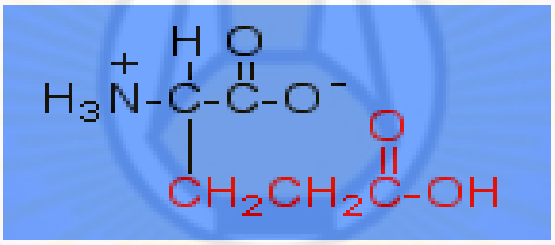


PHe

الأحماض الأمينية الحامضية:

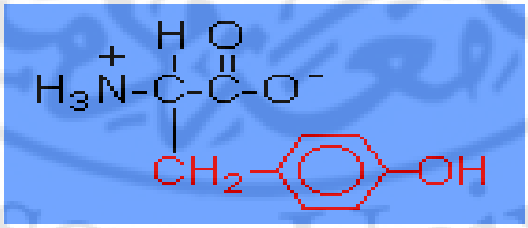


Asp

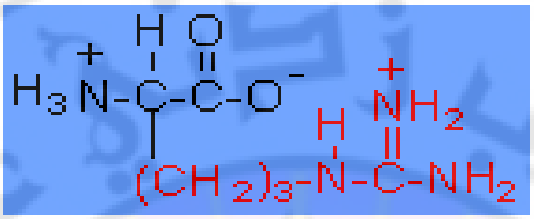


Glu

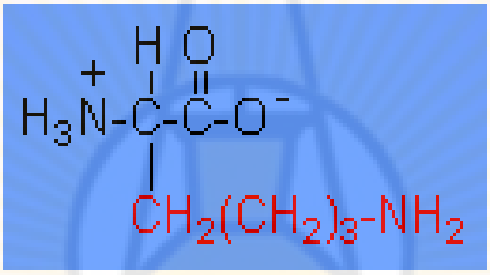
أحماض أمينية فينولية (حامضية خفيفة)



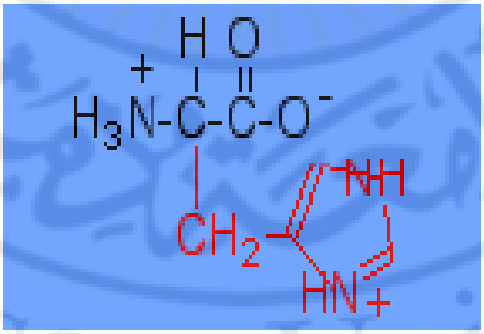
TYR



Arg

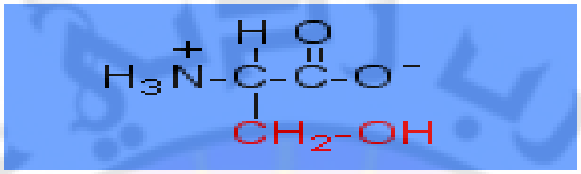


Lys

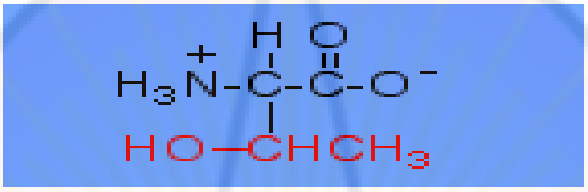


His

أحماض امينية كحولية (غير متأينة في الشروط العادية)

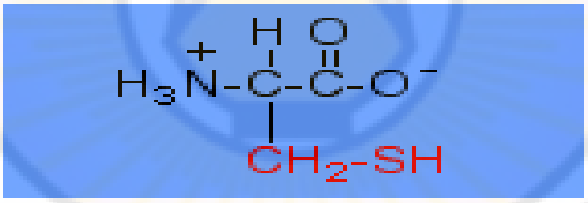


Ser

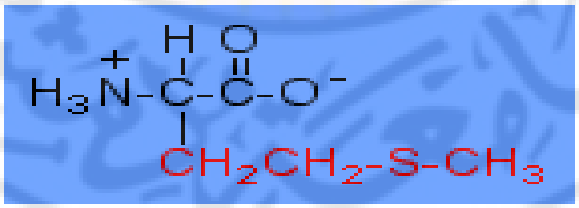


Thr

الأحماض الأمينية الكبريتية :



Cys



Met

شكل 2 –2 : الأحماض الأمينية الرئيسة لحليب الأبقار

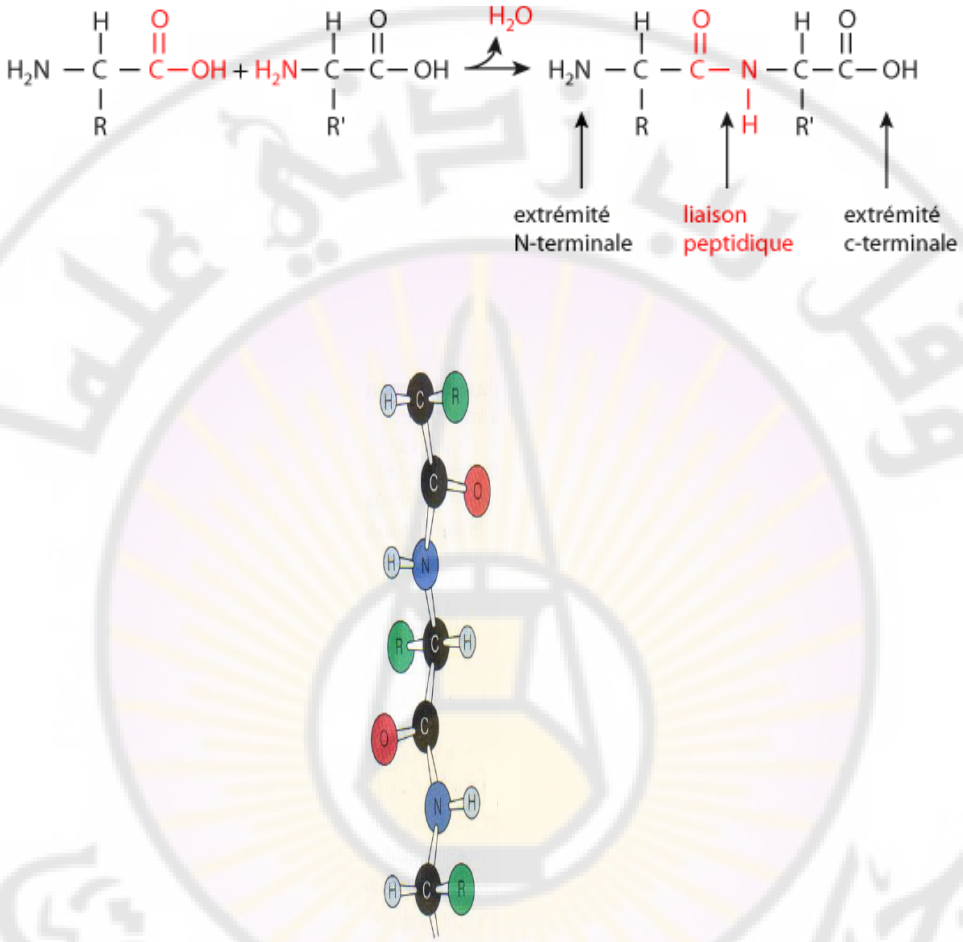
تملك الأحماض الأمينية المعتدلة أو اللاقطبية سلاسل جانبية مؤلفة من مجموعات CH_2 وCH_3 ذات صفات كارهة للماء ، لذا فإن انحلالية البروتينات تتزايد مع تناقص عدد هذه الأحماض فيها، بالإضافة إلى ذلك فإن السلاسل اللاقطبية لهذه الأحماض تسمح بحدوث بعض التفاعلات وهذا بدوره يؤثر في التركيب الفراغي.
تحمل الأحماض الأمينية الآخرى مجموعات قطبية قابلة للتأين (كربوكسيلية ، آمينية) ولذا فهي تؤثر في الصفات الحامضية والقاعدية وبالتالي في نقطة التعادل الكهربائي للبروتين ، ولكن جزءاً من المجموعات الكربوكسيلية يمكن أن يكون على شكل أميد غير قابل للانحلال (CO–NH) .
إن مجموعات الهيدروكسيل غير متأينة في الشروط العادية وتقوم بدور مساعد على الانحلال حيث تسمح بتشكيل روابط هيدروجينية .

إن مجموعات السلفهأيدريل –SH – للحمض الأميني السيستيئين قابلة لأن تشكل جسوراً كبريتية S–S وهذا يؤدي إلى تشكيل روابط هامة جداً بين الجزيئات حيث تساهم بتحديد الشكل الفراغي للبروتينات ، وهي روابط مسأهمة ناتجة عن الأكسدة التي تجمع جزيئين من الحمض الأميني السستيئين وتشكل السستين –CYS–S–S– CYS . من المفيد أن نذكر أن السستيئين غير ثابت في وسط قلوي فهو يتحلل بالتسخين على درجة أعلى من 100مْ .

2 –4 – بناء بروتينات الحليب :

2 – 4 – 1 – البناء الأولي :

تضفي الروابط الببتيدية (روابط مساهمة) على البناء الأولي متانة عالية . ليست الروابط الببتيدية مستقيمة لذلك نمثلها بخط متقطع مع زوايا بقيمة 110 –120 درجة، بالإضافة إلى أن السلسلة قابلة للأنعكاس لأن هناك قابلية للدوران الحر على مستوى مجموعات –CH – شكل (2 –3).



شكل 2 -3 : البناء الأولى للبروتينات

2- 4 - 2 - البناء الثانوي :

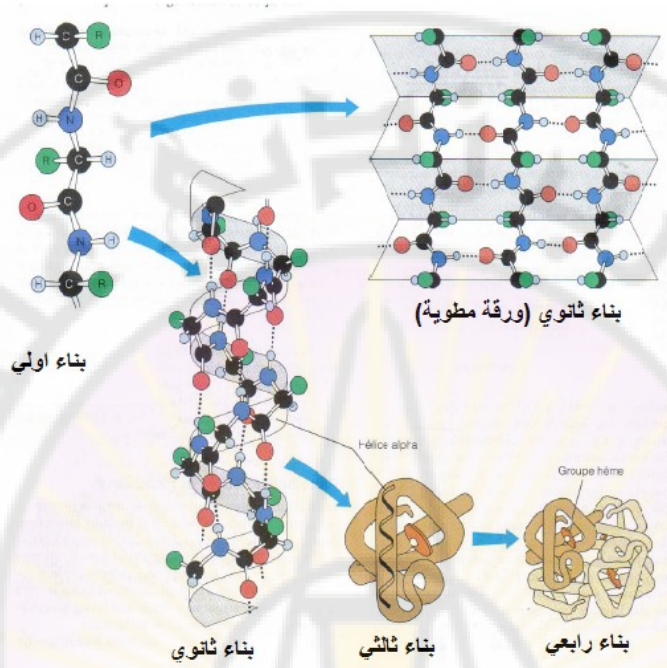
لجزيئات البروتين شكلا فراغياً معروفاً ليس ناتجاً عن الصدفة بل بتأثير عدة قوى ناتجة عن روابط بين الأجزاء المختلفة للسلسلة الببتيدية . يكون في البروتينات الكروية، البناء الأكثر ثباتاً وللأحماض الأمينية على شكل حلزون مؤلف من أكثر من

عشرة أحماض امينية ويسمى هذا البناء (بناء ألفا) . وهناك بنية أخرى هي البناء (بيتا)، وتكون على شكل ورقة متموجة ويتم إحكام هذا البناء بروابط هيدروجينية .
إن بناء بروتينات المصل معروف بشكل لا بأس به فهي تملك جزءاً من البناء (ألفا) وآخر من (بيتا) ، أما بالنسبة للكازئين فحتى الأن لم يعرف عن بنائه الثانوي إلا القليل .

2-4-3- البناء الثلاثي والرابعي :

يتألف البروتين من سلسلة واحدة مطوية على نفسها أو من عدة سلاسل ويتم تأمين متانة هذا الشكل بواسطة جسور الكبريت . في الكازئين الذي يحتوي على عدد قليل من السستيئين فمن المحتمل أن تكون هنالك روابط بين المجموعات اللاقطبية الكارهة للماء وهي تتشكل عندما تكون هذه المجموعات متعددة وقريبة من بعضها بعضاً .

تختلف بروتينات الحليب في تركيبها الفراغي حيث تملك الكازئينات تركيباً هشاً، وعندما تتجمع تنعقد سلاسلها الببتيدية وتثبت فراغات كافية من أجل تثبيت فوسفات الكالسيوم أو أيونات أخرى وتستطيع الأنزيمات المحللة للبروتين اختراقها بسهولة، أما بروتينات المصل فعلى العكس من الكازئينات فهي تملك تركيباً متماسكاً كأجزاء كبل مشدود بشكل جيد . ولا تستطيع الأيونات والأنزيمات أن تخترقها إلا بصعوبة ويبين الشكل 2- 4 البناء الأولي والثانوي والثالثي والرابعي لبروتينات الحليب.



شكل 2 – 4 : البناء الثلثي والرابعي للبروتينات

2- 4-4- الروابط التي تساهم في بناء البروتينات :

تساهم عدة أنواع من الروابط في تشكيل البناء الثانوي والثالثي والرابعي للبروتينات :

أ – قوى فاندرفالس les interaction de van der waals (ثنائيات الاقطاب)

هي روابط ضعيفة تتشكل بين الذرات الموجودة في البروتينات .وتتغير قوة الروابط بحسب المسافة بين الذرات ، حيث تزداد قوة الرابطة كلما قلت المسافة بين الذرات ، ولكن عندما تصبح المسافة قصيرة جداً بين الذرات تتشكل قوى دفع بينها . تتشكل قوى فاندرفالس بين الجزيئات القطبية مثال الرابطة الببتيدية والسيرين .

ب – روابط الجذب الكهربائية : les interaction électrostatique

يمكن عد البروتينات أنها كهرليتات متعددة بسبب وجود مجموعات متأينة في السلاسل الجانبية لبعض الأحماض الأمينية (cys، arg ، his، tyr، glu ،asp)

وبسبب وجود الأحماض الأمينية الحاوية مجموعات كربوكسيلية وأمينية حرة (طرفية) التي تشارك في التوازن القلوي الحامضي . أما المجموعات الأمينية والكربوكسيلية التي تساهم في الروابط الببتيدية فلا تشارك إلا بشكل قليل في الخواص الأيونية للبروتينات .في محلول مائي يكون القسم الأكبر من المجموعات المتأينة على سطح البروتينات .

تولّد المجموعات المتأينة قوى جذب ودفع لذا فهي تساهم في البناء الثانوي والثالثي . تحمل المجموعات الكربوكسيلية لحمض الإسبارتيك ولحمض الغلوتاميك والمجموعات الكربوكسيلية الطرفية مثلاً شحنات سالبة، أما المجموعات الأمينية لليزين والمجموعات الأمينية الطرفية فتحمل شحنات موجبة .

هناك عدة روابط بين البروتين والأيونات تساهم في ثبات البناء الرابعي للبروتين مثال روابط الجذب الكهربائية من نمط بروتين – Ca^{2} – بروتين التي تساهم في ثبات جسيمات الكازئين.

ج – الروابط الهيدروجينية:

يتم هذا النوع من الروابط بين ذرة مشحونة سلبياً تحمل على الأقل زوجاً من الالكترونات مع ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة مشتركة بذرة مشحونة سلبياً أيضاً . في البروتينات يتم هذا النوع من الروابط بين أكسجين مجموعة الكربون في إحدى الروابط الببتيدية وهيدروجين مجموعة (NH) لرابطة ببتيدية أخرى .

يؤدي هذا النوع من الروابط دوراً أساسياً في ثبات البناء الثانوي كما هو الحال في بناء الحلزون وفي البناء الورقي المطوي بيتا . كما يؤدي دوراً في البناء الثلثي . تستطيع المجموعات القطبية للأحماض الأمينية الموجودة على سطح البروتينات أن

تشكل عدداً كبيراً من الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء ، وهذا يساهم في البناء الخاص وفي انحلالية بعض البروتينات.

د – الروابط الكارهة للماء :

يعتمد البناء الخام للبروتينات على طبيعة المُحل الذي توجد فيه ، فإضافة البولة مثلاً إلى محلول مائي للبروتينات يؤدي إلى هدم البناء .وبالمقابل يمكن أن يصبح البناء اقوى عن طريق إضافة محلاًت للبروتين ذات قدرة أقل من الماء على تشكيل الروابط الهيدروجينية مثل (2– كلورو – إيثانول).

تنتج خاصية كره الماء للسلسلة الجانبية وللأحماض الأمينية عن تركيبها الكيميائي اللاقطبي .إن مثل هذه السلاسل الجانبية لا ترتبط مع الجزيئات القطبية كالماء (عدا روابط فاندرفالس). وتملك هذه السلاسل خاصية الارتباط (روابط كارهة للماء). في المناطق الكارهة للماء الداخلية للبروتين . يبين الجدول 2–3 بعض خواص هذه الروابط .

جدول 2–3 : الروابط الموجودة في البروتينات

نوع الرابطة	المجموعة الوظيفية الداخلة في الرابطة	العوامل التي تحطم الرابطة	العوامل الداعمة للرابطة
رابطة مشتركة	سستين S–S	مركابتوايثانول سستيئين – سلفيت	
رابطة هيدروجينية	أميد ، هيدروكسيل –NH.....O=C فينول OH....O=C	محلول يوريا حرارة	البرودة
روابط كارهة للماء	أحماض أمينية ذات سلسلة جانبية اليفاتية أو عضوية	محاليل عضوية	حرارة
روابط جذب كهربائية	مجموعات كربوكسيل (–COO)أو مجموعات أمينية (+NH3)	محاليل ملحية PH ضعيف أو مرتفع	
فاندرفالس	ثنائيات الأقطاب		

هـ – الجسور المشتركة ثنائية الكبريت :

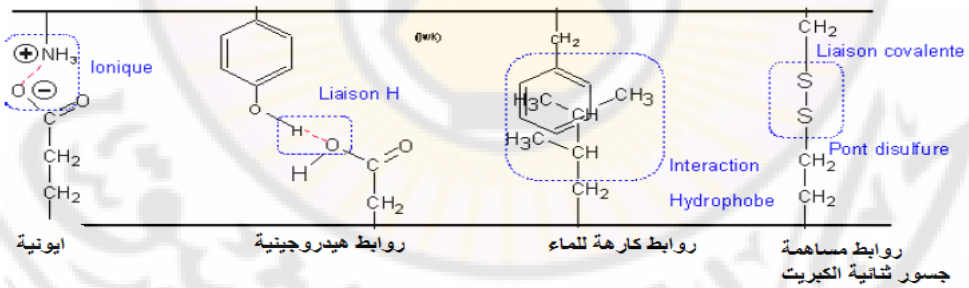
إن إقامة الجسور المشتركة بين جذور السستيئين تحد من عدد الابنية البروتينية الممكنة وتساهم في ثباتها . وتملك الجزيئات البروتينية 5–7 جسوراً كبريتية لكل 100 حمض أميني وهي ثابتة في الشروط التي تؤدي إلى هدم غير عكوس للبروتينات (درجات حرارة عالية ، قيم متطرفة لل pH)

تمتلك البروتينات جذور السستيئين والسستين في الوقت نفسه وهي تتعرض إلى تفاعلات تبادل مجموعات الثيول على النحو التالي :

$$CYS\ 1 – S – S – CYS2 \ + \ CYS\ 3\ S^- \longleftrightarrow CYS\ 1 - - S – CYS3 \ + CYS\ 2\ S^-$$

يحدث هذا النوع من التفاعلات سواء بين الجزيئات أو ضمن الجزيئة نفسها .

يبين الشكل 2–5 مختلف الروابط التي تساهم في ثبات البناء الثانوي والثالثي للسلسلة الببتيدية .



شكل 2 –5: الروابط التي تساهم في ثبات البروتينات

2 –5– الخواص الأيونية لبروتينات الحليب :

تتمتع البروتينات بخواص مذبذبة هذا يعني أن تأين البروتينات يتبدل حسب طبيعة الوسط ، ففي الوسط الحامضي فإن المجموعة القاعدية تتأين على الشكل التالي :

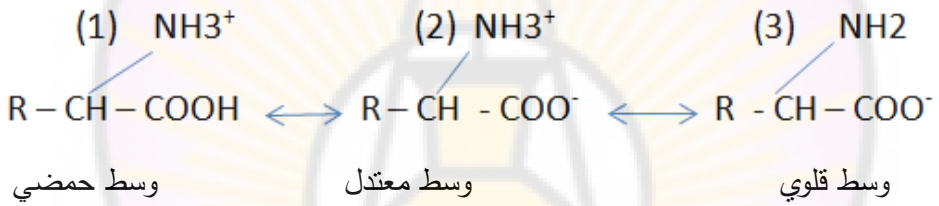
$$NH_2 = H_2O \longrightarrow NH_3^+ + OH^-$$

يشحن البروتين إيجابياً ويهاجر تحت تأثير تيار كهربائي مستمر نحو القطب السالب، أما في الوسط القلوي فتتأين المجموعة الكربوكسيلية كما يلي :

$$COOH \longrightarrow COO^- + H^+$$

في هذه الحالة يشحن البروتين سلبياً ويهاجر نحو القطب الموجب .

تكون البروتينات معتدلة كهربائياً في بعض درجات ال pH والتي تسمى (pH i) نقطة التعادل الكهربائي le point isoélectrique . تنعدم الشحنة الكهربائية للبروتين في هذه الحالة ولا يهاجر تحت تأثير التيار الكهربائي المستمر وباختصار :



2 – 6 – الهجرة الكهربائية للبروتينات :

هي إحدى الطرق المستخدمة لتحديد هوية البروتينات وفصلها وهي تعتمد على حركية الأيونات في حقل كهربائي . عند وضع خليط من مواد بروتينية تهاجر تحت تأثير حقل كهربائي الواحد تلو الآخر حسب شحنتها وحسب كبر جزيئاتها .هناك عدة طرق للرحلان الكهربائي للبروتينات ، ويتبع الرحلان الكهربائي طرق تمييز للبروتينات كالتلوين ببعض الملونات المتخصصة مثل أسود أميدو – أزرق كوماسي أو أخضر الليزامين .

تجري الهجرة على جسم صلب كورق من السيللوز أو هلام بولي أكريل أميد، أو هلام النشا، أو إلاغاروز. يؤدي الرحلان الكهربائي باستخدام هلام إلى فصل جيد للبروتينات لأنه يضيف عاملا آخر للفصل هو الفصل باستخدام النخل الجزيئي .

2 – 7 – الخواص الفيزيائية لبروتينات الحليب :

أ – انحلالية المحاليل البروتينية وثباتها :

تحتوي البروتينات كافة على مجموعات قطبية تساهم في جذب جزيئات الماء نحوها، ولكن ليس جميعها قابل للانحلال في الماء. من طرف آخر فإن النسبة المئوية للمجموعات القطبية واللاقطبية، وقوة الروابط بين الجزيئات واحتمالات الروابط مع الكاتيونات والأنيونات تؤثر في قابلية انحلال البروتينات ولهذا السبب هناك اختلاف كبير ضمن مكونات الحليب.

تختلف ألفة البروتينات للماء بحسب الشروط الفيزيا – كيميائية ، فلا تملك محاليل البروتينات ثبات المحاليل ذات الجزيئات الصغيرة كالسكر، ولدرجة الحموضة pH تأثير كبير، ففي نقطة التعادل الكهربائي يتوقف تدافع الجزيئات وتميل للتجمع والتخثر.

للأملاح المعدنية المضافة للمحاليل البروتينية أيضاً تأثير في انحلاليتها، يختلف باختلاف تركيز الأملاح المضافة وطبيعتها، عند إضافة ملح غير مخرب للبنية البروتينية بتراكيز ضعيفة، ينحل الملح وتشرد إلى أيونات تنضم بدورها إلى جزيئات البروتين وترتفع شحنتها وبالتالي تزداد ألفة البروتين نحو الماء ، وبالتالي تزداد الانحلالية، وبالعكس عند إضافة بتراكيز عالية من ملح ذي شحنة مرتفعة (كبريتات أو كلور) ترتبط الأيونات مع المجموعات القطبية للبروتين مما يحرض على تخثر البروتينات. كما إن إضافة مواد ذات قابلية للمزج مع الماء(كحول، أستون) تؤدي إلى تسبخ البروتينات لأنها تؤدي لنقص جذب الماء للمجموعات القطبية للبروتين .تفيد هذه الخواص في فصل مكونات الحليب عن بعضها فهي لا تترسب بالمحاليل بالشروط نفسها.

ب – الكثافة :

تقترب كثافة بروتينات الحليب من 1.3 فهي للكازئين نحو 1.367 في المحلول ، أما كثافة بيتالاكتوغلوبيولين فهي نحو 1.331 .

ج – معامل الانكسار :

ينتج معامل الانكسار لبروتين نقي من قياسات هذا المعامل في المحاليل البروتينية، ولا تملك بروتينات الحليب المختلفة معامل الانكسار نفسه، ولكن الاختلاف بينها يكون ضئيلا فهو للكازئين 1.618 أما بيتالاكتوغلوبيولين فهو متجانس 1.594 ز كما يختلف معامل الانكسار نسبياً باختلاف تركيز البروتينات .

د – امتصاص الطيف الضوئي :

لا تمتص البروتينات في محاليلها المائية طيف الضوء المرئي فهي عديمة اللون ، ما عدا جزءاً موجوداً بنسبة ضئيلة هو اللاكتوفيرين .وبالمقابل فهي تعطي حزماً مميزة في طيف الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء . ومن أهمها تلك التي يكون الامتصاص فيها أعظمياً على 280 nm ، وهي ناتجة عن الأحماض الأمينية ذات النواة العطرية كالتيروزين TYR والتربتوفان TRP .

يمكن الأستفادة من هذه الخاصية في معايرة البروتينات عن طريق قياس امتصاص محاليلها للأشعة فوق البنفسجية على موجة طولها 280 nm ولكن معامل التصحيح يتغير بحسب تركيب الأحماض الأمينية .

إن وجود الأحماض الأمينية العطرية في البروتينات يعطيها صفة الفلورة ، يصل إشعاع الفلورة الحد الأعظمي على موجة طولها 340 nm ، يكون قياس الفلورة في غاية الحساسية وسريع ولكن حدة الفلورة تعتمد على عوامل كثيرة من الصعب ضبطها ، لذا فإن معايرة البروتينات بهذه الطريقة غير مستخدم .

2 – 8 – أهم تفاعلات البروتينات :

سنتعرض فقط إلى أهم التفاعلات التي لها أهمية تطبيقية أو تحليلية ..

أ – التفاعل مع القواعد :

تتفاعل القواعد مع البروتينات وتتشكل بروتينات يمكن تشبيهها بآلاملاح ولكنها أكثر انحلالية وهي بالأحرى أشبه بمعقد من نوع الشيلات .تساعد البروتينات على

الانحلال المتزايد للمعادن الثقيلة لأنها تحصر الأيونات الموجودة في المحلول بداخلها.

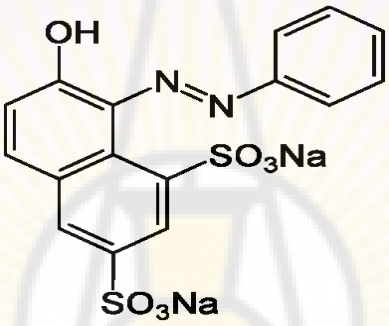
من المعروف أن المعادن كالحديد والنحاس تنحل بكمية ضئيلة جداً في الماء ولكن في وسط غني جداً بالبروتين يكون انحلالها ملحوظاً وهذا يفسر ظاهرة تآكل الأوعية المستخدمة لنقل وتخزين منتجات الألبان ، كما يفسر ظاهرة تنشيط التفاعلات الكيميائية في الحليب .

ب – التفاعل مع الأحماض والمواد الملونة :

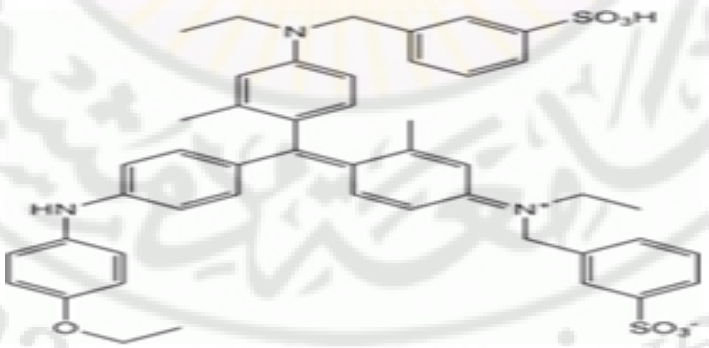
لا ينحل الكازئين المتعادل كهربائياً بالماء وينحل بالحموض كما ينحل بالقلويات ولكن بعض الأحماض تهدم البروتينات وترسبها .

تتفاعل بعض المواد الملونة على درجات حموضة كافية مع البروتينات ، حيث توجد البروتينات على صورة كاتيونات ، ثم ترتبط هذه الملونات مع البروتينات وترسبها . من هذه المواد الملونة الأميدو الأسود noir d’amido، وبرتقالي orange g ، وأزرق كوماسي ;blue de coomassie ، وهي مواد سلفونية تستخدم لمعايرة البروتينات شكل (2 – 6.)

أميدو الأسودnoir d'amido



blue de coomassie أزرق كوماسي

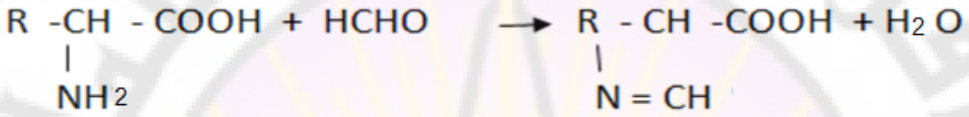


أورانج ج orange g

شكل 2-6 : بعض المواد الملونة للبروتينات

ج – التفاعل مع الفور مول :

هو تفاعل سور نسن Sorensen . يشكل الفور مول مع المجموعات الآمينية أو الآمينية غير المتأينة ناتجاً .وينتج عن ذلك خلل في توازن التشرد الكاتيوني – NH_3 مع تحرر البروتونات H^+ وانخفاض في درجة ال $_PH$ هذا يعني أن محلولاً بروتينينا معتدلاً يصبح حمضياً بعد إضافة الفورمول.



إن ناتج التفاعل مع الفورمول والبروتينات هو قاعدة ضعيفة جداً وتشردها يمكن أن يهمل .يمكن الأستفادة من هذا التفاعل في معايرة البروتينات بطريقة سريعة ، ولكن المواد الآزوتية اللابروتينية في المحلول تدخل في الحساب ، ولهذا فإن معامل الارتباط بين المحتوى الحقيقي للبروتين في المحلول والقيمة التي نحصل عليها لهذه الطريقة ضعيفة ، وهذا يحد من استخدام هذه الطريقة لمعايرة البروتينات .

د – تحلل كيميائي :

هو هدم متتابع للروابط الببتيدية وهذا يعني بالطبع هدماً للبناء الأولي للبروتين وتحرر أجزاء ببتيدية يختلف طولها باختلاف مكان الرابطة المهدَّمة . يؤدي استخدام القلويات المركزة أو التسخين على درجات حرارة أعلى من 100 مْ إلى هذا النوع من التحلل . لقد استخدم حمض كلور الماء 6 N من أجل هدم سائر الروابط الببتيدية لبروتين ما ، ثم تقدر الحموض الأمينية الموجودة في البروتين .

استخدم في الصناعة ، التحلل الحامضي للبروتينات من أجل الحصول على أغذية خاصة كالعصير وأنواع الأغذية المستخدمة في الحمية المختلفة . وعادة يجب معاملة الحموضة بعد هدم البروتينات وهذا يرفع من نسبة الملح في الاطعمة ما يشكل عقبة حقيقية في وجه هذه الصناعة .

هـ – تحلل أنزيمي للبروتينات :

إن التحلل الأنزيمي للبروتينات يتم بواسطة بروتياز خاصة تؤدي إلى هدم الروابط الببتيدية وهي متعددة مثل الببسين – كيموتربسين ، وبروتياز الحليب .

أما المنفحة فهي أنزيم متخصص جداً وهو لا يهدم إلا روابط قليلة جداً وفي شروط خاصة .

إن هدم البروتينات جزئياً يعد مرحلة هامة في صناعة الأجبان وخاصة في مرحلة الإنضاج لأن هذا الهدم يكسب الجبن طعماً ورائحة محببين . ولكن بالمقابل فهناك مشكلة أخرى هي ظهور بعض الببتيدات ذات الطعم المر في الجبن، ويمكن التغلب على هذه المشكلة بإضافة أنزيم اللوسين أمينو ببتيداز الذي يهدم هذه المركبات إلى مركبات حلوة الطعم . ويمكن استخدام بعض الأنزيمات المهدِّمة للبروتين من أجل تحسين الصفات الوظيفية للبروتينات كاللزوجة والكثافة ، ويمكن استخدام البروتياز أيضاً لهدم بعض البروتينات التي تسبب حساسية عند بعض الأطفال الذين يستهلكون الحليب .

2– 9 – تعدد الشكل الوراثي للبروتينات :

لقد كشفت الأبحاث عن وجود عدة بروتينات في الأنسجة الحيوانية ذات صفات قريبة جداً من بعضها كالتركيب والوزن الجزيئي ولها السلوكية نفسها تقريباً وهي تعطي أكثر من شكل وراثي للبروتين نفسه وهذا ما يسمى Variants ويتم تمثيله في الأنسجة بواسطة موروث خاص . يوجد الجزء الرئيس لبروتينات الحليب الفا س على 5 أشكال وراثية تقريباً .

تختلف الأشكال الوراثية للبروتينات عن بعضها اختلافاً بسيطاً كتغير واحد أو اثنين من الأحماض الأمينية في داخل السلسلة الببتيدية وأحياناً توجد بعض الأحماض الأمينية الزائدة في سلسلة أحد الأشكال الوراثية بينما لا توجد في غيرها . عندما يكون الاختلاف الوراثي بتبديل حمض أميني بآخر مع اختلاف شحنتهما أي حمض أميني

معتدل بآخر حمضي ، فإن هذا يؤدي إلى اختلاف الصفات الفيزيا – كيميائية كما تتبدل الشحنة الكهربائية للشكلين الوراثيين وبذلك يمكننا فصلهما بالهجرة الكهربائية .

هناك أيضاً بعض الأشكال الوراثية التي تملك الشحنة نفسها وبالتالي يصعب فصلها بوساطة الهجرة الكهربائية وحدها ، وإنما يجب دراسة تركيب هذه الأشكال بطرق أخرى . ولقد تم عزل شكل وراثي آخر لكازئين يتبع الصفات نفسها ويهاجر إلى المكان نفسه ولكن بتغير ال pH تم عزله عن الشكل الوراثي الآخر .

2–10 – الكازئين الكامل :

أ– تعريفه وتركيبه :

هو معقد بروتيني مفسفر ذو صفة حامضية ، يترسب في الحليب على pH 4.6، ويمكن أن نطلق عليه أيضاً اسم الكازئين المترسب في نقطة التعادل الكهربائي أو كازئين هامسرستن (Hammarsten) نسبة إلى أحد البحاثة الذي نشر أول بحث مفصل عنه في عام 1870، ولكن تحضيره تم بشكل فعلي من RACONNOT عام 1930 .

إن نقطة التعادل الكهربائي التي نحصل عليها على pH 4.6 وهي نفسها لأنواع الحليب كافة عند الحيوانات وهذا أيضاً ينطبق على حليب الإنسان. اعتقد الباحثون لفترة طويلة أن الكازئين المتعادل كهربائياً هو بروتين نقي متجانس بسبب ثبات محتواه من العناصر حيث يشكل الفوسفور 52 =C، 7 =H / 96%، / 05 % / 15 =N، 0 =P / 0،65 % =S / 22،85 % =O / 72%، / / 78 %

وفي الحقيقة هو مادة لا متجانسة، وعلى الرغم من ذلك يعد الكازئين الكلي وخاصة البقري ذا أهمية كبيرة من الناحية العملية للأسباب التالية :

1– هو بروتين سهل التحضير يمكن الحصول عليه في شروط محددة وبدءاً من مزيج عدد كبير من الأبقار، ويحتوي على تركيب ثابت ويمكن القول إن محتواه من كازئين k ، β ، αs ثابت أو يتغير بشكل طفيف وعلى العكس فإنه من الصعب تنقية مكوناته .

2- من السهل تحديد النسبة المئوية للكازئين الكامل بطرق تحليل سهلة ولكن الأمر ليس سهلاً بالنسبة لمكوناته التي لا نعرف عنها إلا نسبها المئوية التقريبية في الكازئين الكامل .

يكون الكازئين في الحليب على صورة معقد ملحي يسمى (مذيلة) .

إن تركيب الكازئين المتعادل كهربائياً يختلف من جنس لآخر كما هو واضح في الجدول (2-4) يتميز كازئين حليب الإنسان بمحتواه العالي من الكبريت ،السستين ، ومن السكريات مقارناً مع كازئين حليب الأبقار، ولذا تميز حليب الأم بأنه أفضل من الناحية الغذائية وخاصة بالنسبة للأطفال .

جدول 2-4 : تركيب عدة أنواع من الكازئين المتعادل كهربائياً

الجنس	أزوت	فسفور	كبريت	سكريات سداسية	سكريات سداسيةأمينية	NANA
أبقار	15.25	0.85	0.72	0.38	0.36	0.36
أغنام	15.35	0.86	-	0.33	0.24	0.09
ماعز	15.55	0.78	-	0.39	0.31	0.13
أرنب	15.00	0.54	-	1.24	-	-
إنسان	14.85	0.48	1.10	2.50	2.50	0.60

NANA = حمض N- استيل نيورامينيك

ب- وجوده – تحضيره :

يشكل الكازئين القسم الأعظم من بروتينات الحليب للحيوانات المجترة . تبلغ نسبته الوسطى في حليب الأبقار 2.7 غ /لتر . ويمكن أن تتغير هذه النسبة ولكن بنسبة أقل من تغير المادة الدهنية في الحليب .ويشكل الكازئين 74 - 79% من المادة الآزوتية الكلية في الحليب الطبيعي .

إن تغير نسبة الكازئين كمادة آزوتية إلى النسبة الكلية من هذه المادة ينتج بشكل خاص عن تغير محتوى المادة الآزوتية اللابروتينية .

تتغير النسبة المئوية، في حليب الحيوانات وحيدة المعدة ، بشكل ملحوظ وهي بشكل عام أقل من 50% من المادة الآزوتية الكلية. يتم تحضير الكازئين الكلي بشكل سهل سواء في المخبر أو في الصناعة ، ويعتمد على ترسيب الحليب منزوع الدسم بوساطة حمض ، ويتم إضافة الحمض ببطء مع التحريك المستمر للحليب .

بعد الوصول إلى نقطة التعادل الكهربائي نفصل الكازئين ثم نغسله ونجففه .يحتوي الكازئين المحضر بهذه الطريقة على جزء من المادة الدسمة حتى لو قمنا بعمليات متكررة من الترسيب وإعادة الانحلال والغسيل للكازئين الكامل ، يكون هذا الجزء من الليبيدات ملتحماً بالبروتينات، ومن أجل التخلص منه لا بد من إجراء عملية غسيل للكازئين الكامل بواسطة الكحول الحار أو الكلوروفورم.

تختلف هذه الليبيدات عن ليبيدات الحليب المفصولة بوساطة نزع الدسم. ويبين الجدول 2 –5 نسبة وجود هذه المادة في عدة أنواع من الكازئينات .

جدول 2–5 : نسبة المادة الدهنية في كازئين عدة أنواع من الحليب

النوع	كازئين مغسول العائد غ / 1000 غ حليب منزوع الدسم	النسبة المئوية للمادة الدهنية
الأبقار	23.5	4.5
الأغنام	40	7.5
الماعز	26	6.5
الأرنب	90–80	12
الانسان	5–4	25

2 -11 – تركيب الكازئين الكلي :

إن سهولة الطريقة المستخدمة لتحضير الكازئين الكلي (تحميض حتى pH 4.6) تشير إلى أن الكازئين مادة معقدة غير متجانسة، وقد أكد ذلك دراسة انحلالية الكازئين باستخدام الكحول والحموض الممددة ،وجاءت طريقة الهجرة الكهربائية في طور سائل لتؤكد ذلك أيضاً .وإن المكونات الثلاثة الرئيسة للكازئين التي اكتشفها Mellender 1939 ألفا س، بيتا ، وكابا ، باستخدام هذه الطريقة ، كانت بداية لمرحلة دراسة الكازئين بشكل مفصل، حيث أدى استخدام هذه الطريقة إلى تمييز عدد كبير من الأجزاء . وتعتمد هذه الطريقة على استخدام طور صلب يملك قوة عالية في فصل المواد كهلام النشا أو هلام الاكاروز أو بولي أكريل أميد، وكذلك استخدام محاليل قادرة على الحل الجزئي لمكونات المادة الملتحمة بقوة فيما بينها كاليوريا .

إن استخدام الطرق الحديثة لفصل المواد البيولوجية بوساطة الكروماتوغرافيا على أعمدة التبادل الأيوني، هيدروكسي أباتيت ، أو النخل الجزيئي ، مكّنت من فصل جيد لمكونات الكازئين .ولكن حتى الأن لم يتم فصل الأجزاء كافة التي تم فصلها بطريقة الهجرة الكهربائية. أما بالنسبة لكازئين حليب الأبقار فقد تم فصل معظمها .

إن فصل مكونات الكازئين عملية صعبة ومعقدة للأسباب التالية :

1- عند ترسيب الكازئين المتعادل كهربائياً على pH 4.6 فإن هناك عدة بروتينات لها نقطة تعادل كهربائي أعلى من هذه النقطة وهي تترسب مع الكازئين ومنها البروتينات (الحمراء ، البروتياز ....).

2- إن وجود الأنزيمات يؤدي إلى تغيرات طفيفة في التركيب وينجم عن ذلك عدم تجانس في التركيب وظهور عدة حزم جديدة لم تكن تظهر من قبل في أثناء الفصل بطريقة الهجرة الكهربائية .

3- إن وجود عدة أشكال وراثية للكازئين نفسه تؤدي إلى ظهور عدة حزم بروتينية على الهلام المستخدم في الهجرة الكهربائية لبروتينات من الجنس نفسه .

2 -12- الخواص العامة لمكونات الكازئين الكلي لحليب الأبقار :

أ – خواص جزيئية :

من المعروف حالياً أن الكازئين الكلي لحليب الأبقار يتألف من أربعة أنواع رئيسة هي ألفاس1 ، ألفاس2 ، بيتا وكازئين كابا ، ويمكن أن نضيف إلى هذه الأنواع كازئين غاما المعروف منذ زمن طويل، وتبين فيما بعد أنه جزء من كازئين بيتا. ونبين في الجدول 2-6 أهم الصفات لهذه الأجزاء.

جدول 2-6 : الصفات الأساسية للمكونات الرئيسة لكازئين الأبقار

الكازئين	الفاس1	الفاس2	بيتا	كابا	غاما1
النسبة المئوية المتوسطة%	36	10	34	13	3
الوزن الجزيئي	23600	25250	24000	19000	21000
عدد الأحماض الأمينية	199	207	209	169	181
فسفور%	1،10	60-،1 23،1	56،0	20،0	16،0
فسفور ذرة/مول	8	13 -10	5	1	1
غلو سيدات %	صفر	صفر	صفر	5	صفر
سستيئين جذر/مول	صفر	2	صفر	2	صفر
برولين	17	10	35	20	34
حساسية تجاه الكالسيوم	++	+++	+	صفر	
حساسية تجاه المنفحة	+	-	+	+++	؟
شكل وراثي	،C،B،A D	D،B،A	A3،A2،A1 B،C،E	A،B	A1،A2،A3،B
أحماض آمينية حامضية ASP Glu	48	55-49	31	18	16
أحماض آمينية قاعدية His، Arg،Lys	25	33	20	17	16

إن الوزن الجزيئي لهذه الأجزاء متقارب، وتتميز هذه الأجزاء بأنها تتشكل معقدات مع كازئينات الأنواع الآخرى ولهذا نلاحظ اختلاف الوزن الجزيئي لهذه الأجزاء باختلاف الدراسات، ومع هذا فإن الوزن الجزيئي الذي نقدمه محسوب على أساس التركيب الأولي للبروتينات وهو الوزن الجزيئي النهائي .

يؤلف الجزيئان الموجودان بوفرة في الكازئين الكلي β و as1 70% من الكازئين الكلي ويشكلان جسماً غير منحل بوجود الكالسيوم . أما كازئين كابا فيشكل 13 % وهو يساعد على ثبات الطور السائل للحليب .

ب – تعدد الشكل الوراثي :

توجد الكازئينات على أكثر من شكل وراثي . أما فيما يخص كازئين k فلم يعرف له حتى الأن إلا شكلأن وراثيان فقط ويبين في الجدول 2–7 تعدد الأشكال الوراثية لكازئينات الحليب .

جدول 2-7 :الأشكال الوراثية لكازئينات الحليب

	A	B	C	D		
1- كازئين الفاس1						
الموقع 53	ALA	ALA	ALA	THRP		
الموقع 192	GLU	GLU	GLY	GLU		
كازئين بيتا	A1	A2	A3	B	C	D
الموقع 35	SERP	SERP	SERP	SERP	SER	SERP
36	GLU	GLU	GLU	GLU	GLU	LYS
37	GLU	GLU	GLU	GLU	LYS	GLU
67	HIS	PRO	HIS	HIS	HIS	HIS
106	HIS	HIS	GLU	HIS	HIS	
122	SER	SER	SER	ARG	SER	SER
كازئين كابا	A	B				
الموقع 136	THR	ILE				
148	ASP	ALA				

ج- محتوى الكازئينات من الأحماض الأمينية والتركيب الأولي :

نبين في الجدول 2-8 محتوى الكازئينات من الأحماض الأمينية . نلاحظ من خلال هذا الجدول، ارتفاع نسبة الأحماض الأمينية الحامضية بالنسبة وللأحماض الأمينية القاعدية، كما نلاحظ ارتفاعاً في نسبة البرولين . وهذا ينطبق على الكازئينات كافة باستثناء كازئين ألفا س 2 ، كما نلاحظ غياب السستيئين في كازئين ألفا س 1 وكازئين β وهذا يعني عدم إمكان ارتباطهما بجسور كبريتية . بالمقابل فهما يتمتعان

بقوة كبيرة للالتحام بروابط كارهة للماء. من ملاحظة التركيب الكيميائي لمختلف الكازئينات يبدو أنها ليست متجانسة ولكن هناك أجزاء متشابهة إلى حد كبير فيها .

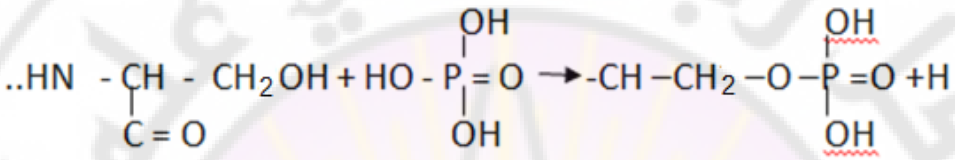
جدول 2-8 : تركيب الكازئينات من الأحماض الأمينية

(عدد الأحماض الأمينية في الجزيء)

	الفاس1	الفاس2	بيتا	كابا	غاما1
حمض الأسبارتيك	15	18	9	11	7
اسباراجين	8	14	5	7	3
ثريونين	5	15	9	14	8
سيرين	16	17	16	13	11
سيرين – P	8	10-13	5	2	1
حمض الغلوتاميك	39	40	39	27	32
غلو تامين	14	15	22	17	22
برولين	17	10	34	20	33
غلايسين	9	2	5	2	4
الأنين	9	8	5	15	5
1/2 سستين	0	2	0	2	0
فالين	11	14	19	11	17
ميثيونين	5	4	6	2	6
ايزولوسين	11	11	10	13	7
لوسين	17	13	22	9	19
تيروزين	10	12	4	8	4
فينيل الانين	8	6	9	4	9
تربتوفان	2	2	1	1	1
ليزين	14	24	11	9	10
هستيدين	5	3	5	3	5
أرجينين	6	6	4	5	2
المجموع	199	207	209	169	181

د – فسفرة الكازئينات – تحرر الفوسفور :

يوجد الفوسفور في الكازئين على صورة أحادي استر بين حمض الفوسفور ومجموعة الهيدروكسيل الموجودة في الأحماض الأمينية كالسيرين والثريونين . تتم عملية الفسفرة بمساعدة أنزيم خاص حسب التفاعل التالي :



يتحرر الفوسفور من الكازئين بوساطة عدة أنزيمات. وتستخدم لهذا الغرض عادة فوسفاتاز مستخرجة من البطاطا . ويبدو أن الفوسفاتاز القلوية الموجودة في الحليب لا تؤثر في تحرير الفوسفور من الكازئين الخام ولكنها تؤثر في تحرير جزء من الفوسفور في الكازئين المعزول . ويكون ال pH الأمثل لعمل هذا الأنزيم بحدود 6.8 وهو أقل من بكثير من ال pH الأمثل لعمله وهو10.2 . كما يمكن تحرير الفوسفور بسهولة من السيرين في وسط قلوي(0.1 N من NaOH على 30 مْ) . أو بالتسخين في وسط معتدل. في هذه الحالة يتم تحرير الفوسفور نتيجة هدم للسلسلة الجانبية للسيرين.

2 – 13 – كازئين ألفا س :

أ – كازئين ألفا س1 :as1

يشكل كازئين ألفا س 1 النسبة العظمى من كازئين ألفا س وهو أسرع أجزاء الكازئين هجرة عندما يتعرض لتيار كهربائي في وسط قلوي pH =6،8

يحتوي جزيء الف س1 على 8 ذرات فوسفور عدا الشكل الوراثي D يحتوي على 9 ذرات وذلك نتيجة استبدال الألأنين في الموقع 53 بثريونين الحاوي ذرة فوسفور . هذا يعني أن محتواه من الفوسفور مرتفع نسبياً.

إن محتوى هذا الكازئين من الأحماض الأمينية في الجزيء الواحد يشير إلى ارتفاع نسبة الأحماض الأمينية الحامضية(7 ASP . 25 GLU. 8 P) ، بالنسبة وللأحماض الأمينية القاعدية(14LYS. 6 ARG . 5 HIS.). كما أن نسبة السلاسل الجانبية اللاقطبية مرتفعة . فهو إذاً بروتين كاره للماء (ولكن أقل من كازئين بيتا)، وهو حساس للكالسيوم على درجات الحرارة كافة .

يتألف كازئين ألفا س 1 من سلسلة ببتيدية بسيطة ، تتضمن السلسلة على منطقة محبة للماء (في الموقع 54 – 89) . نظراً لاحتواء هذه المنطقة على 6 ذرات فوسفور، كما أن أكثر من نصف الأحماض الأمينية في هذه المنطقة حامضية شكل (2–7).

يوجد كازئين ألفا س 1 على 5 أشكال وراثية ، ويحوي مجموعة فوسفورية واحدة مرتبطة بالثريونين

1	Arg Pro Lys His Pro Ile Lys His Gln Gly Leu Pro Gln Glu Val	15
16	Leu Asn Glu Asn Leu Leu Arg Phe Phe Val Ala Pro Phe Pro Glu	30
31	Val Phe Gly Lys Glu Lys Val Asn Glu Leu Ser Lys Asp Ile Gly	45
46	Ser Glu Ser Thr Glu Asp Gln Ala Met Glu Asp Ile Lys Gln Met	60
61	Glu Ala Glu Ser Ile Ser Ser Ser Glu Glu Ile Val Pro Asn Ser	75
76	Val Glu Gln Lys His Ile Gln Lys Glu Asp Val Pro Ser Glu Arg	90
91	Tyr Leu Gly Tyr Leu Glu Gln Leu Leu Arg Leu Lys Lys Tyr Lys	105
106	Val Pro Gln Leu Glu Ile Val Pro Asn Ser Ala Glu Glu Arg Leu	120
121	His Ser Met Lys Glu Gly Ile His Ala Gln Gln Lys Glu Pro Met	135
136	Ile Gly Val Asn Gln Glu Leu Ala Tyr Phe Tyr Pro Glu Leu Phe	150
151	Arg Gln Phe Tyr Gln Leu Asp Ala Tyr Pro Ser Gly Ala Trp Tyr	165
166	Tyr Val Pro Leu Gly Thr Gln Tyr Thr Asp Ala Pro Ser Phe Ser	180
181	Asp Ile Pro Asn Pro Ile Gly Ser Glu Asn Ser Glu Lys Thr Thr	195
196	Met Pro Leu Trp	

شكل 2–7 : التركيب الأولي لكازئين ألفا س1

ب – كازئين ألفا س 2 :

يهاجر هذا الكازئين كهربائياً في وسط قلوي (pH 8.6) لمنطقة متوسطة بين ألفا س1 وكازئين بيتا وهو يشكل حزمة ثانوية .

يتألف ألفا س 2 من 207 حمضاً آمينياً منها 2 سستيئين ، ويحتوي على نسبة قليلة من البرولين . يتميز بكراهيته الضعيفة للماء وحساسيته العالية للكالسيوم .

يتغير وزنه الجزيئي بحسب محتواه من الفوسفور وهو يتراوح بين 25150 – 25390 ، وربما يحتوي في تركيبه على كربوهيدرات شكل (2 – 8).

```
  1                                  10                                  20
H-Lys-Asn-Thr-Met-Glu-His-Val-SeP-SeP-SeP-Glu-Glu-Ser-Ile-Ile-SeP-Gln-Glu-Thr-Tyr-
  21                                 30                                  40
  Lys-Gln-Glu-Lys-Asn-Met-Ala-Ile-Asn-Pro-SeP-Lys-Glu-Asn-Leu-Cys-Ser-Thr-Phe-Cys-
  41                                 50                                  60
  Lys-Glu-Val-Val-Arg-Asn-Ala-Asn-Glu-Glu-Glu-Tyr-Ser-Ile-Gly-SeP-SeP-SeP-Glu-Glu-
  61                                 70                                  80
  SeP-Ala-Glu-Val-Ala-Thr-Glu-Glu-Val-Lys-Ile-Thr-Val-Asp-Asp-Lys-His-Tyr-Gln-Lys-
  81                                 90                                  100
  Ala-Leu-Asn-Glu-Ile-Asn-Gln-Phe-Tyr-Gln-Lys-Phe-Pro-Gln-Tyr-Leu-Gln-Tyr-Leu-Tyr-
  101                                110                                 120
  Gln-Gly-Pro-Ile-Val-Leu-Asn-Pro-Trp-Asp-Gln-Val-Lys-Arg-Asn-Ala-Val-Pro-Ile-Thr-
  121                                130                                 140
  Pro-Thr-Leu-Asn-Arg-Glu-Gln-Leu-SeP-Thr-SeP-Glu-Glu-Asn-Ser-Lys-Lys-Thr-Val-Asp-
  141                                150                                 160
  Met-Glu-SeP-Thr-Glu-Val-Phe-Thr-Lys-Lys-Thr-Lys-Leu-Thr-Glu-Glu-Glu-Lys-Asn-Arg-
  161                                170                                 180
  Leu-Asn-Phe-Leu-Lys-Lys-Ile-Ser-Gln-Arg-Tyr-Gln-Lys-Phe-Ala-Leu-Pro-Gln-Tyr-Leu-
  181                                190                                 200
  Lys-Thr-Val-Tyr-Gln-His-Gln-Lys-Ala-Met-Lys-Pro-Trp-Ile-Gln-Pro-Lys-Thr-Lys-Val-
  201                207
  Ile-Pro-Tyr-Val-Arg-Tyr-Leu-OH
```

شكل 2 – 8 التركيب الأولي لكازئين ألفا س2.

ج – كازئين لمدا

اكتشف هذا الكازئين منذ زمن بعيد ، ولكن صفاته لم تحدد بشكل دقيق . في الوقت الحاضر يعد جزءاً من ألفا س 1 ، وهو غني بالفوسفور فهو يحتوي 1.3 % فوسفور .

2 -14- كازئين بيتا وكازئينات غاما :

أ – كازئين بيتا :

يشبه هذا الكازئين في بعض النواحي كازئين ألفا س 1 ، فهو يتألف من سلسلة ببتيدية واحدة ، لا يحتوي سستيئين ولا كربوهيدرات ، وهو غني بالبرولين ، كاره جداً للماء ، حساس للكالسيوم ، كما أنه يملك الوزن الجزيئي نفسه . كما يحوي كازئين ألفا س1 وبيتا على أجزاء متماثلة.

كازئين بيتا غير حساس للكالسيوم على درجات حرارة منخفضة (أقل من 20مْ) ، حيث يبقى هذا الكازئين منحلاً على الدرجة 10 مْ بوجود الكالسيوم ، محتواه من البرولين مرتفع ، فهو يشكل 6/1 الأحماض الأمينية الداخلة في تركيبه .

يعد كازئين بيتا أشد كرهاً للماء من ألفا س1 ، حيث تشكل السلاسل الجانبية اللاقطبية 53% ، بالمقابل فهو أقل حموضة من ألفاس 1 ، فهو لا يحوي إلا خمس مجموعات فوسفورية بالجزيء ، أربع منها تكون في الترتيب نفسه الموجودة في كازئين ألفا س1، الطرف N النهائي للسلسلة الببتيدية (الطرف الذي يحوي مجموعة NH_2 حرة) محب للماء لدرجة عالية وحمضي ، أما الطرف C النهائي (الطرف الحاوي مجموعة COOHحرة) فهو كاره للماء ، ولذا فهو يلعب دوراً رئيساً في تكاثف هذا البروتين وتجمعه ليشكل جزيئاً كبيرا شكل (2 – 9).

1 Arg Glu Leu Glu Glu Leu Asn Val Pro Gly Glu Ile Val Glu Ser 15

16 Leu Ser Ser Ser Glu Glu Ser Ile Thr Arg Ile Asn Lys Lys Ile 30

31 Glu Lys Phe Gln Ser Glu Glu Gln Gln Gln Thr Glu Asp Glu Leu 45

46 Gln Asp Lys Ile His Pro Phe Ala Gln Thr Gln Ser Leu Val Tyr 60

61 Pro Phe Pro Gly Pro Ile Pro Asn Ser Leu Pro Gln Asn Ile Pro 75

76 Pro Leu Thr Gln Thr Pro Val Val Val Pro Pro Phe Leu Gln Pro 90

91 Glu Val Met Gly Val Ser Lys Val Lys Glu Ala Met Ala Pro Lys 105

106 His Lys Glu Met Pro Phe Pro Lys Tyr Pro Val Glu Pro Phe Thr 120

121 Glu Ser Gln Ser Leu Thr Leu Thr Asp Val Glu Asn Leu His Leu 135

136 Pro Leu Pro Leu Leu Gln Ser Trp Met His Gln Pro His Gln Pro 150

151 Leu Pro Pro Thr Val Met Phe Pro Pro Gln Ser Val Leu Ser Leu 165

166 Ser Gln Ser Lys Val Leu Pro Val Pro Gln Lys Ala Val Pro Tyr 180

181 Pro Gln Arg Asp Met Pro Ile Gln Ala Phe Leu Leu Tyr Gln Glu 195

196 Pro Val Leu Gly Pro Val Arg Gly Pro Phe Pro Ile Ile Val

شكل 2 –9 : التركيب الأولي لكازئين بيتا

يوجد كازئين بيتا على عدة أشكال وراثية A C D E . يتألف الشكل A الذي نحصل علية بالهجرة الكهربائية في وسط قلوي من 3 أشكال وراثية A1 A2 A3 في وسط حامضي .

ب – كازئين غاما :

تم عزل كازئينات غاما من حليب الأبقار في عام 1939 من قبل ميلاندر Mellander تكون حركية هذه الكازئينات ضعيفة في أثناء هجرتها كهربائياً في

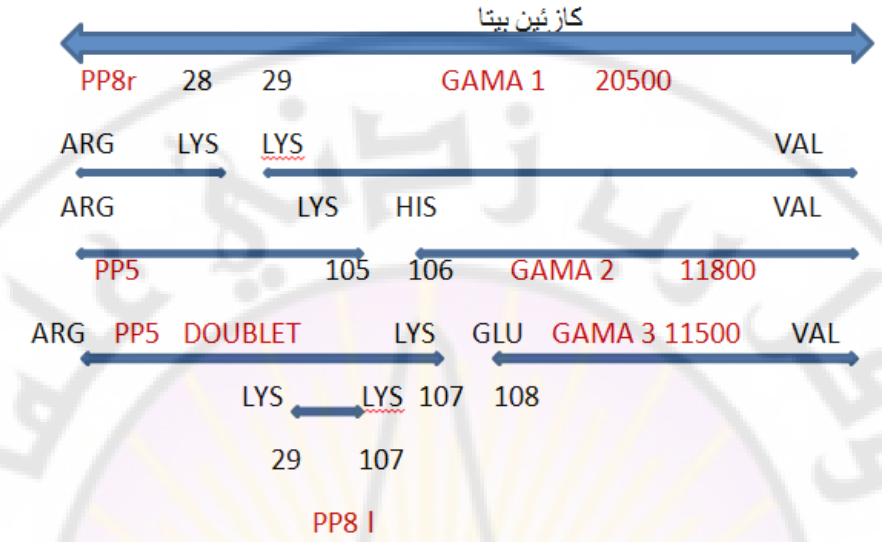
وسط قلوي وذلك بسبب محتواها القليل من الفوسفور (0.1 %) فهي تهاجر إلى منطقة بروتينات المناعة ، ولذا فلقد عدّت خلال فترة لا بأس بها أجساماً غريبة .
تملك هذه الكازئينات سلوكاً خاصاً تجاه بعض الظروف، فهي تتحمل تأثير محاليل اليوريا والإيثانول مثلاً أكثر من بقية الكازئينات، وتبيّن فيما بعد بأنها بروتينات صغيرة.

في عام 1972 بيّن غوردون وغيره GORDON *et al* أن كازئينات غاما هي أجزاء بروتينية ناتجة عن هدم بعض الروابط الببتيدية لكازئين بيتا واعتقدوا أن هذا الهدم يتم بفعل أنزيمي داخل الثدي، كما بيّنوا أن هدم الروابط الببتيدية يتم بعد الليزين lys بفعل أنزيمات مماثلة لعمل التربسين . كما بيّنوا أيضاً أن هذه البروتينات هي أجزاء للطرف c النهائي لكازئين بيتا شكل 2-7 ويعتقد أيضاً أن البروتياز القلوية الموجودة في الحليب الخام ربما تكون مسؤولة عن وجود هذه البروتينات في الحليب .

من طرف آخر يعتقد أندورز ANDREWS 1979 أن البلاسمين (بروتياز مماثل لفعل بروتياز الحليب) يستطيع القيام بهذا الهدم، والأجزاء الناتجة عن الطرف Nالنهائي لكازئين بيتا هي 3 أجزاء من 4 أجزاء من البروتيوز ببتون (شكل 2-10)

مما يثير غالاكتو بيرانوسيل أن البلاسمين يهاجم أيضاً كازئين ألفاس 2 ولكنه يهدم روابط ببتيدية أكثر مما يهدمْ في كازئين بيتا .

إن وجود كازئينات غاما في الحليب دليل على هدم كازئين بيتا، ولذا يستخدم هذا الاختبار لمعرفة هدم بروتينات الحليب أثناء حفظها أو أثناء صناعة منتجات الألبان.



شكل 2 –10 : تشكل كازئينات غاما والبروتيوز ببتون بدءاً من كازئين بيتا

2- – كازئين كابا k

أ- الصفات المميزة :

يشكل كازئين كابا 13 % من الكازئين الكلي،وعلى الرغم من ذلك فهو يحتل أهمية خاصة للأسباب التالية :

1- يكون كازئين كابا منحلاً بوجود الكالسيوم على درجات الحرارة كافة . فعند إضافة كلور الكالسيوم بتركيز 0.4 M إلى محلول كازئين كامل على درجة حرارة 20 مْ ، وتترسب كازئينات بيتا وألفا س، أما كازئين كابا فيبقى في المحلول .

2- بما أن كازئين كابا ثابت تجاه الكالسيوم ، فهو يساعد على حفاظ الطور الغروي للحليب، ويحمي كازئينات الحليب من الترسب بفعل الكالسيوم .

3- يحوي كازئين كابا كربوهيدرات بالنسب المئوية التالية :

- غالاكتوز 1.3 %
- غالاكتوز أمين 1.4 %
- حمض N– استيل نيورامينيك (أو حمض سياليك 2 %)

إن عدد جزيئات الكربوهيدرات المثبتة على كازئين كابا متغير، لذا فإن هذا الكازئين غير متجانس، ويظهر هذا بالهجرة الكهربائية، حيث نلاحظ عدة حزم بروتينية على الهلام، يهاجر الكازئين الحاوي مجموعات سكرية بشكل أسرع من الكازئين غير الحاوي على هذه المجموعات . ويملك كازئين كابا شكلين وراثيين A و يبين الشكل 2–11 التركيب الأولي لكازئين كابا .

شكل 2 –11 : التركيب الأولي لكازئين كابا

ب-تركيبه :

يتألف كازئين كابا لحليب الأبقار من 169 حمضاً أمينياً، وهذا يعطي وزناً جزيئياً قدره 19000 وله شكلأن وراثيان.

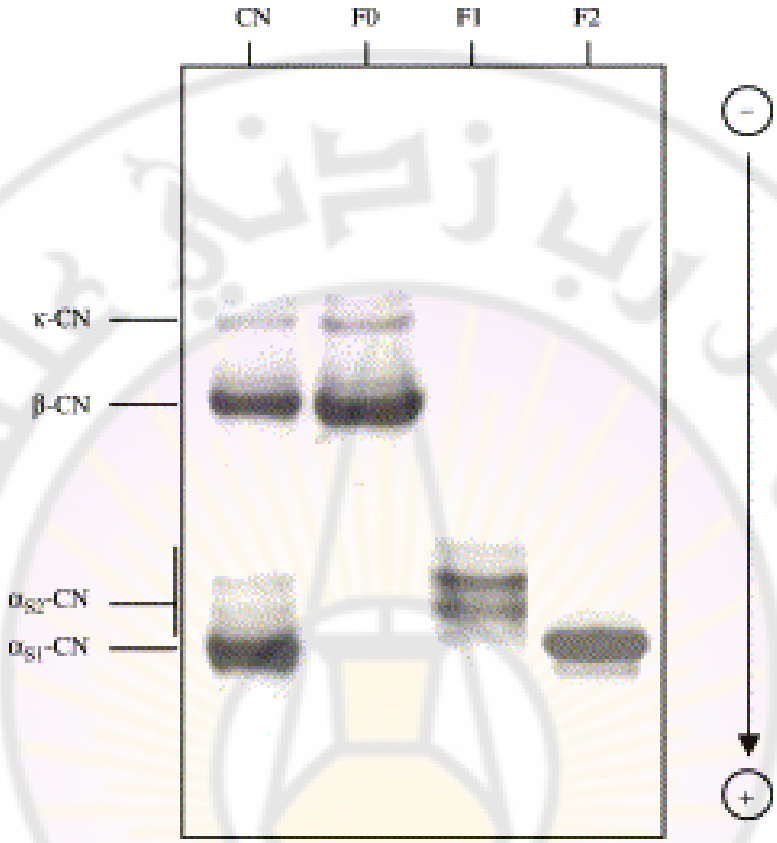
مما ساعد على دراسة تركيب الكازئين هو تأثير أنزيم الكيموزين فيه، حيث أن لها الأنزيم تأثيراً متخصصاً فهو يهدم الرابطة الببتيدية PHe-Met (106-105) والناتج جزيئان مختلفان تماماً : يسمى الببتيد الحاوي الطرف c النهائي الببتيد الكازئيني، ويشكل 1/3 الجزيء وهو محب للماء، أما الجزء الحاوي الطرف N النهائي يسمى الباراكازئين، فهو كاره للماء وله تركيب فراغي أكثر تنظيماً . يبدو إذاً إن لهذه الكازئين صفة مزدوجة تجاه الماء .

يتألف الجزء الببتيدي الكازئيني أو الجزء الحاوي كربوهيدرات من 65 حمضاً أمينياً، وتشكل الأحماض الأمينية الهيدروكسيلية 1/4 هذه الأحماض . لهذا الجزء قوة انحلال جيدة، وهذا يفسّر خاصة الثبات الذي يسببها هذا الكازئين . لا يحوي هذا الببتيد الأحماض الببتيدية التالية

(Cys ، PHe ، Tyr ، Trp ، His ، Arg)

يضم أيضاً هذا الجزء المجموعات الفوسفورية والكربوهيدراتية والأشكال الوراثية أيضاً .

اما الجزء غير المنحل أو (بارا كأزأين) فهو أشد كرهاً للماء من السابق وتسود فيه الأحماض الأمينية القاعدية .وبعكس الكازئينات والببتيد السابق فإن شحنة هذا القسم موجبة ولذا فهو يهاجر كهربائياً باتجاه معاكس (نحو القطب السالب) في وسط قلوي ، يشبه كازئين كابا بقية الكازئينات في محتواه العالي من البرولين . ويبين الشكل 2 -12 الهجرة للكازئين الكامل في وسط قلوي.



شكل 2 –12:الهجرة الكهربائية للكازئين الكامل في وسط قلوي

ج – القسم الكربوهيدراتي المرتبط بكازئين كابا :

يحتوي كازئين كابا لحليب الأبقار على موقع واحد فقط قادر على تثبيت الكربوهيدرات بوساطة الرابطة 0 –غليكوزيدية .حيث يتم الارتباط بحمض الثريونين thr رقم 133 ، أي في الجزء الكازئيني .

يحوي كازئين كابا في لبأ الأبقار على ضعف كمية الكربوهيدرات الموجودة في الحليب ، ويوجد 2–3 موقع لتثبيتها .

يحوي كازئين كابا لحليب الإنسان خمسة أضعاف كمية الكربوهيدرات الموجودة في حليب الأبقار، إضافة لوجود عشرة مواقع تثبيت توجد دائماً في الجزء الكازئيني .

إن أهمية هذا الجزء غير معروفة بشكل جيد ، ولكن احتواءه على مجموعات محبة للماء يساعد على تكوين الشكل الفراغي للبروتين بفضل قوى الروابط الهيدروجينية أو الأيونية.

2 -16 – ارتباط الكازئينات بغياب الكالسيوم :

أ – القابلية للارتباط :

إن اختلاف المجموعات الجانبية وللأحماض الأمينية المكونة للسلاسل الببتيدية (أحماض قطبية ، لا قطبية ، متأينة أو غير متأينة) تفسَر القابلية العامة لسائر البروتينات للالتحام في المحلول المائي بروابط ملحية، هيدروجينية، أو كارهة للماء. توجد أغلب البروتينات الكروية على شكل معقدات تجمع عدداً صغيراً من الجزيئات 2-3-4 ... ذات وزن جزيئي محدود، أما بالنسبة للكازئينات فهي تسلك سلوكاً آخر، من الصعب دراسة هذه الخواص لأننا نحصل في بعض الأحيان على نتائج متعاكسة.

تملك كازئينات ألفا س ، بيتا وكابا خواص التجمع وتشكل معقدات، وتختلف الحالة بحسب احتواء الوسط على الكالسيوم (كما هو الحال في الحليب) أو لا . في حالة الحليب ، يشكل المعقد الثلاثي مذيلات سندرسها لاحقاً .

يتم ارتباط الكازئينات بقوى ربط كارهة للماء من نمط فاندرفالس ، وهي ناتجة عن الارتباط بين المجموعات اللاقطبية المتوافرة في الكازئينات، وهي تشكل 45% من كازئين ألفاس وكابا و 53% من كازئين بيتا من المجموعات الجانبية .

يمكن تحطيم الروابط الكارهة للماء من دون تحطيم الروابط المشتركة باستخدام سوائل قادرة على حل الكازئينات كتلك المستخدمة في الهجرة الكهربائية، وهذا يؤدي إلى تفكك الكازئينات وتشكل جزيئات صغيرة.

ب – ارتباط الكازئينات :

إن تركيب كازئين كابا الهش يساعد على وجوده محيطاً بكازئينات ألفا س وبيتا .ترتبط الكازئينات فيما بينها بروابط كارهة للماء كما أسلفنا ، ويمكن ملاحظة ثلاثة أنواع من الارتباط ، (ألفا س – كابا) و (وبيتا – كابا) و (ألفا س – بيتا). ويبدو أن كازئين كابا يرتبط مع ألفا س بقوة أكبر من ارتباطه بكازئين بيتا .

2 – 17 – ارتباط الكازئينات بوجود الكالسيوم :

أ –تأثير كازئين كابا في مساعدة ثبات الجزيئة :

الكالسيوم، كباقي الكاتيونات ثنائية الشحنة يشكل جسوراً بين زوج من المجموعات الحامضية. فعند وجوده على صورة متأينة، فإن هناك أيونات جديدة تتدخل وتساعد على تشكيل المعقد .

تم اقتراح أكثر من نوع من أنواع الارتباط مثل الرابطة مع السيرين المفسفر أو مع الأحماض الأمينية ثنائية الكربوكسيل، ولكن شرح هذه الرابطة ليس واضحاً تماماً. عند غياب كازئين كابا ، فإن الكالسيوم لا يشكل مذيلات مع بقية الكازئينات ، حيث تترسب الكازئينات غير المنحلة . ومن هنا يبدو الدور الهام الذي يقوم به كازئين كابا في وجود الطور الغروي ، ولذا فهو يعد عاملا مساعداً على ثبات الطور الغروي للحليب ويمنع ترسيب كازئين ألفا س حتى عند وجوده بنسبة ألفا س / كابا مساوية 1/10 .

لا يساهم الفوسفور في ظاهرة الثبات التي يقوم بها كازئين كابا ، بالمقابل فإن هذا الكازئين لا يؤمن ثبات ألفا س غير المفسفر .إن دور الغلوسيدات في كازئين كابا يبقى مجهولا وربما ساهم في هذه الظاهرة.

يساعد وجود الكالسيوم بتراكيز ضعيفة (0.3 مول / لتر) على تشكيل المذيلات، ولكن وجوده بتراكيز عالية يؤدي إلى انحلال المعقد كابا –بيتا – ألفا س – Ca وإلى ترسيب الكازئينات الحساسة للكالسيوم، كما أن وجود السترات والفوسفات ضروري أيضاً لتشكل مذيلات ممتازة .

ب – تحت وحدات المذيلة :

المذيلات ليست متجانسة، وهي ذات شكل حبيبي، والحبيبات تجمع لحوالي عشرة جزيئات للكازئينات الأربعة الرئيسة، هذه الحبيبات هي تحت وحدات ذات قطر يتراوح 10 –20 نانو متر في حليب الأبقار، وهي لا تحتوي على كالسيوم، ولكنها يمكن أن تثبت أيون كالسيوم واحد في كل مجموعة فوسفات مثبتة على السيرين . تتحد تحت الوحدات فيما بينها بفضل الفوسفات الغروية كما سنرى فيما بعد والتي تؤدي دور مادة لاحمة.

2–17 – المذيلة :

أ– شكلها :

إن رؤية الحليب تحت المجهر الالكتروني بتكبير قدره 10.000 مرة يكشف عن جزيئات كروية ، لا تملك الشكل نفسه هي المذيلات الخام . توجد المذيلات على شكل معلق ثابت بفضل حجمها الذي يؤدي إلى حركة دورانية ، وبفضل شحنتها السالبة الناتجة بشكل رئيس عن المجموعات الفوسفورية . يتراوح قطر مذيلات حليب الأبقار بين 20–30 نانومتر . وهو يتغير بحسب الحيوان وفصل السنة ومرحلة الإدرار أيضاً . هناك علاقة إيجابية بين قطر المذيلة ومحتواها من الفوسفات اللاعضوية، ولا يتأثر حجم المذيلة بكمية الكالسيوم المرتبطة بالكازئين . ولا برقم حموضة الحليب .

ب–تركيبها : الشحنة المعدنية :

تحوي المذيلات الجافة 92–93 % بروتينات. وتختلف نسبة الكازئينات إلى بعضها، والعلاقة المتوسطة ألفاس 1 / بيتا / كابا / ألفاس 2 يمكن أن تكون 3 / 3 / 1/ 1 /.

إن نسبة وجود كازئين كابا في المذيلات الصغيرة أعلى منها في المذيلات الكبيرة والعكس صحيح بالنسبة لفوسفات الكالسيوم الغروية، لذا فمن المحتمل أن يؤدي كازئين كابا دور العامل المحدد لحجم المذيلات .

أما محتوى المذيلات من المعادن فهو هام نسبياً ويتراوح بين 7-8 % من الوزن الجافة للمذيلة، 90% من المحتوى المعدني هو فوسفات الكالسيوم والباقي السترات والمغنيزيوم، تحتوي المذيلات المائية التي يتم فصلها بواسطة التثفيل فوق العالي على 70 % ماء .

تتألف المذيلة الخام من فوسفور كازئينات الكالسيوم ويحتوي لتر واحد من حليب الأبقار وسطياً على :

27 غ كازئيناً

37،0 غ Cao

1، 7 غ فوسفات الكالسيوم الغروية

تتغير كمية الكالسيوم والفوسفور المرتبطة بالكازئين مع تغير pH الحليب، من المحتمل أن توجد الفوسفات على صورة فوسفات ثلاثية الكالسيوم، حيث يلاحظ انخفاض للحموضة المعايرة في الحليب عند إضافة أكسالات البوتاسيوم، وهذا يفسر حدوث التفاعل التالي :

Po4)2Ca3 + 3(Coo)2 K2 ⟶ 3(Coo)2Ca + 2po4k3)

راسب قلوي — ملح ذو تفاعل قلوي

ج- حالة التوازن :

توجد معظم الكازئينات في الحليب على صورة مذيلات، والقسم الباقي (5-10 %) على صورة تجمعات صغيرة وتشكل (الكازئين المنحل). يمكن فصل المذيلات بالترشيح فوق العالي أو بواسطة التثفيل على قوة عالية جداً ولمدة طويلة (35000 g لمدة 90 دقيقة) . هناك توازن في مكونات المذيلة والمكونات نفسها في المحلول، وهذا يعني أن مكونات المذيلة يمكن أن تتحول من صورة لآخرى، ويؤدي الكالسيوم دوراً في تحويل التوازن نحو الشكل المذيلي للكازئينات، حيث يمكن الحصول على الكازئينات كافة عند إضافة الكالسيوم بتركيز 0.08 مول / لتر، وعند خفض تركيز

هذه الأيونات في المحلول، تتفكك المذيلات، حيث يصبح محلول الكازئينات أكثر شفافية، ويمكن الحصول على الحالة بتحويل الكالسيوم إلى شكل غير ذائب،وذلك بتشكيل معقد للكالسيوم مع E.D.T.A مثلاً أو بإضافة الماء إلى المحلول الحاوي على المذيلات. أما أيون الفوسفات فيؤدي دوراً عكسياً للكالسيوم، حيث تؤدي إضافة الفوسفات اللاعضوية إلى تزايد القسم المتفكك للمذيلات .

2-17 -1- بناء المذيلات :

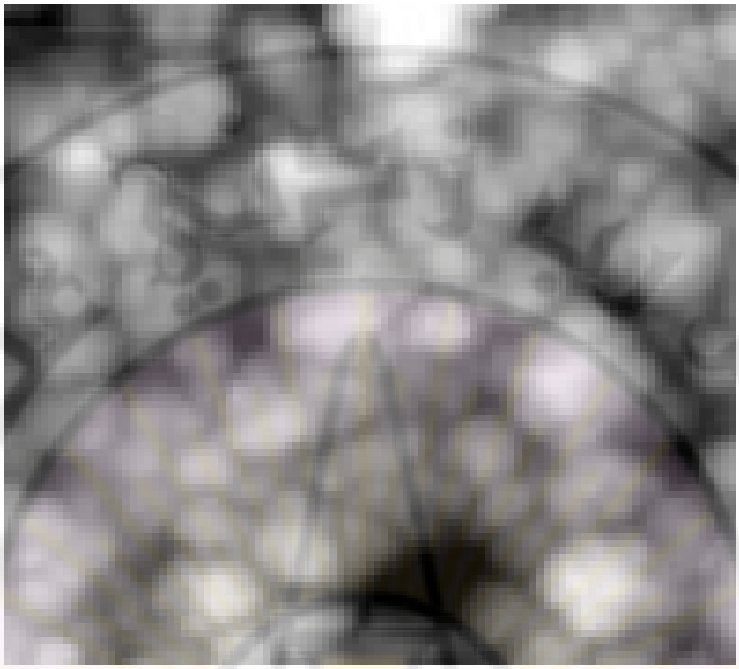
على الرغم من الأبحاث الكثيرة التي أجريت لمعرفة طبيعة بناء المذيلات، لا يزال هناك كثير من التساؤلات عن طبيعة الروابط بين وحدات المذيلات الفرعية وكيفية ارتباط الفوسفور والكالسيوم ودورهما في تشكيل المذيلة. وتخلص معظم الأبحاث التي أجريت في هذا المجال إلى النظريتين التاليتين :

1- بناء متماسك وغير متجانس :

تقترح هذه النظرية وجود كازئين كابا في المنطقة الخارجية مما يسهل انقسامه بواسطة أنزيم الكيموزين، كما يمكنه الارتباط مع بيتا لاكتوغلوبيولين بوساطة جسر ثنائي الكبريت . أيد هذه النظرية عدد من الباحثين، وهناك من يقترح توزع كازئين كابا بشكل نظامي ولكن الجزيئات الحاوية كربوهيدرات منه تتوضع في القسم الخارجي .

2- بناء هش ومنظم :

اقترح هذه النظرية RIADEAU – DUMAS GARNIE / عام 1970، فهي أحدث من السابقة . تتلخص هذه النظرية في أن المذيلات ذات بناء إسفنجي منظم تترك الكازئينات فيما بينها فراغات تسمح للمواد باختراقها كالأنزيمات ويدعم هذه النظرية كونها تمتص الماء بقوة حيث يشكل الماء70% من وزنها شكل (2-13).

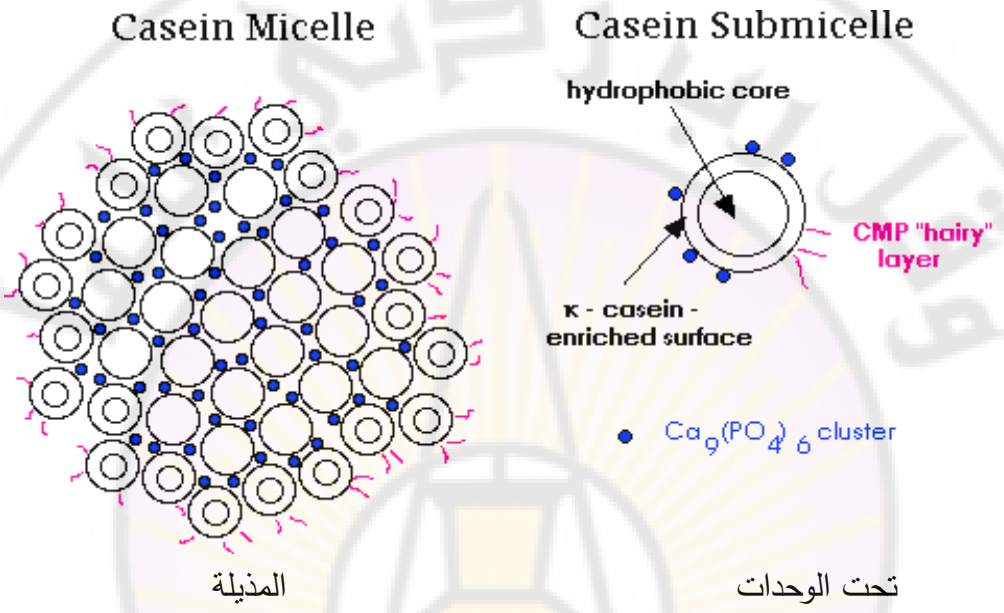


شكل 2 –13 : بناء هش ومنظم للمذيلات

إن النموذج الأكثر رضى في الوقت الحاضر، اقترح من قبل شمدت ، وهو يعتقد أن تحت وحدات المذيلة تتألف من نواة كارهة للماء حيث تتوضع الأجزاء اللاقطبية للكازئينات كافة. تحاط هذه النواة بطبقة قطبية تتجمع فيها الأجزاء المشحونة بقوة ، وهي غنية بالمجموعات الفوسفورية للكازئينات ألفا س1 ، ألفا س2 ، وبيتا . يمتلك كازئين كابا عدداً قليلا من المجموعات الفوسفورية، ولكنه يملك جزءاً شديد القطبية ومن الممكن أن يحتل مكاناً خاصاً في هذه الطبقة .

ترتبط الوحدات الفرعية للمذيلات بروابط كهربائية متشكلة بين المجموعات الأسترية الفوسفورية للكازئينات ذات الشحنة السالبة والفوسفات Ca9(po4)6 المشحونة إيجابياً بعد ادمصاصها لأيونين كالسيوم. يتوقف حجم المذيلات على احتلال كازئين كابا للطبقة الخارجية، حيث ينجم عن نقص في المجموعات

الفوسفورية المتحدة مع الحمض الأميني السيرين، والتي تعد نقطة الارتباط مع فوسفات الكالسيوم الغروية التي تؤدي دور مادة لاحمة. ويبين الشكل (2 – 14).



شكل 2 –14 : نموذج تحت الوحدات والمذيلات حسب شمدت 1983

217-2- ثبات المذيلات (تأثير الأحماض) :

أ- ثبات المذيلات على PH ثابت :

تكون المذيلات ثابتة الشكل والكمية عندما تكون ضمن ثابت . إن بسترة الحليب أو غليه لا يبدل تركيبه بشكل واضح، ولكن حرارة التعقيم على درجة قدرها 120 مْ لمدة 15 دقيقة يسبب تشكل ليفات وتفتتها .

يؤدي تجنيس الحليب تحت ضغط عال وكذلك تركيز الحليب بوساطة التبخير تحت ضغط، إلى هدم في بنية المذيلات وتجمعها . أما في الحليب كامل الدسم فتلتحم المذيلات مع الحبيبات الدهنية، ويؤدي المعقد ليبيد بروتيد الناتج تحت هذه الظروف دوراً هاماً في صناعة الجبن عند استخدام الحليب المركز في الصناعة .

تملك المذيلات ثباتاً جيداً يميزها عن باقي البروتينات المعروفة في نظر البيولوجيين الفيزيائيين، فهي تقاوم مدة حفظ جيدة في الحليب، وهي تقاوم درجات الحرارة العالية. ومع هذا تتهدم المذيلات بسهولة بالعوامل الرئيسة التالية :

1- التسخين على درجة حرارة عالية تحت ضغط مثال 130 م لمدة 10-15 دقيقة، يؤدي إلى تسبخ المذيلات .

2- وجود أيونات المعادن بتراكيز حرجة، حيث تحتوي بعض أنواع الحليب على كمية كبيرة من أيونات Ca ،ولذا فهي لا تقاوم التسخين لأنها تتسبخ . ويمكن تحسين مقاومة الحليب للتسخين بإضافة سترات الصوديوم للحليب كما يزداد تركيز الأيونات في الحليب المركز، لذا فهو يتخثر في أثناء التعقيم . كما أن إضافة ملح الطعام بتراكيز ضعيفة 0.2 M يهدم المذيلات ويرسبها جزئياً.

3- تؤثر الحرارة المنخفضة في تركيب المذيلات، وتعد روابط كازئين بيتا أقل مقاومة تجاه الحرارة المنخفضة، ويتحرر في البلازما بيتا – كازئينات – الكالسيوم، كما يتحرر الفوسفور والكالسيوم اللاعضوي، وهذا يؤدي إلى صغر حجم المذيلات وامتصاص أكبر للماء كما يزداد ثبات المذيلات تجاه المنفحة، حيث يصبح زمن التخثر بهذا الأنزيم أطول .

ب – انخفاض ال pH، تأثير الحموضة :

يؤدي تحميض الحليب إلى هدم المذيلات دون تجزئة الكازئينات ويترسب الكازئين بشكل كامل على pH 4.7، تتعرض فوسفور كازئينات لتبدل مضاعف في بنيتها مع نزوح موافق للكالسيوم الغروي نحو الحلول .

يحتوي الكازئين المتعادل كهربائياً على الفوسفور البروتيني ولكنه لا يحتوي على كالسيوم ، وهذه خاصة تميزه عن الكازئين المترسب بوساطة المنفحة :

Caseine – ca 2 +(CH3-CHOH-COOH ⟶ Caséine – Ca + 2CH 3 – CHOH – COO)2Ca - 1

كازئينات الكالسيوم حمض اللبن (كازئين غير منحل) لاكتات الكالسيوم منحل

(PO4)2Ca3 + 2CH3CHOH – COOH ⟶ (CH3 – CHOH – COO)2Ca +(PO4)2Ca H4 -2

فوسفات أحادية الكالسيوم لاكتات الكالسيوم (منحلة) غروية

منحلة

يتم انحلال الكالسيوم، في بداية التحميض، من دون تهدم المذيلات، إن انخفاض ال pH من 6.7 إلى 6 يرافقه انخفاض قيمة الكالسيوم المرتبط مع الكازئين إلى النصف.

تتخثر كازئينات الحليب عند غليان الحليب المحمض لدرجة بسيطة، حيث يتخثر الحليب على درجة التعقيم عند خفض ال pH عن 6.7 وبالعكس لا يتخثر الكازئين على درجات حرارة منخفضة (صفر – 5 مْ) حتى على رقم pH منخفض جداً ، حيث يقاوم الحليب التخثر على 4.5 pH على درجات الحرارة هذه ولكن لزوجته تزداد ، وعند رفع درجة الحرارة إلى 20 مْ يحصل التخثر . ويعزى السبب إلى أن انحلال الكالسيوم يكون قليلا على درجات الحرارة هذه.

2-18- بروتينات المصل (البروتينات الذائبة)

أ – النسبة المئوية والتصنيف :

تشكل بروتينات المصل جزءاً معقداً من بروتينات الحليب، توجد في المصل المتعادل كهربائياً (بعد ترسيب الكازئين على 4.7 pH) وفي المصل الناتج بعد تأثير المنفحة (يحتوي هذا المصل على جزء ببتيدي من الكازئين الحاوي كربوهيدرات)
تترسب بروتينات المصل كافة باستخدام ثلاثي كلور حمض الخل بتركيز 12% عدا الجزء الكربوهيدراتي .

تمثل بروتينات المصل 13% من المادة الآزوتية الكلية لحليب الأبقار، أما في حليب الإنسان فتصل نسبتها إلى 50%.

تصنف هذه المواد حسب انحلاليتها في ثلاث مجموعات غير متجانسة ، كما تصنف حسب هجرتها كهربائياً بطريقة Tiselius إلى ثماني مجموعات.يبين الجدول 2- 9 تصنيف هذه البروتينات وبعض خصائصها الرئيسة.

جدول 2-9 : بروتينات المصل الرئيسة

المجموعة	% من المجموع	(NH4)2SO4 نصف مشبع	Na2SO4 %12	T.C.A 4%	تسخين 100مْ
بروتيوز ببتونPP	19	منحل	غير منحل	منحل	منحل
غلوبيولينG	13	غير منحل	منحل	غير منحل	غير منحل
البومينA	68	منحل	منحل	غير منحل	غير منحل

كما يبين الجدول 2-10 أجزاء بروتينات المصل ونسبها بحسب هجرتها كهربائياً

جدول2- 10 : تصنيف بروتينات المصل بحسب هجرتها كهربائياً

المجموعة	% من المجموع	مكان الهجرة	المركب
G	13	1	غلوبيولين الحقيقي
G		2	شبه الغلوبيولين
PP	4.6	3	PP3
A	19.7	4	الفالاكتالبومين
PP	8.6	5	PP5
A	43.7	6	بيتالاكتوغلوبيولين
A	4.7	7	البومين المصل
PP	5.7	8	PP8

تختلف نسبة البروتينات الذوابة إلى الكازئينات بحسب نوع الحليب، ففي حليب الأبقار لا تتعدى هذه النسبة 0.2، بينما تقترب من 2 في حليب المرأة، لذا يجب أخذ هذه الناحية بعين الإعتبار عند تغذية الأطفال على حليب الحيوانات .

ب – خواص عامة :

تتمتع بروتينات المصل بقيمة غذائية عالية معروفة منذ زمن طويل، تنحدر من تركيبها من الأحماض الأمينية وخاصة الكبريتية وكذلك لاحتوائها على الليزين والتربتوفان، كذلك فهي تعوض نقص هذه الأحماض في الكازئينات وخاصة محتواها من السستيئين. تتهدم بروتينات المصل بتسخينها على 100 مْ. عدا البروتيوز ببتون.

لا تتخثر بروتينات المصل بشكل واضح في الحليب عند غلي الحليب الحاوي نسبة عالية من الكازئين كحليب الأبقار، حيث يتشكل ارتباط بين الكازئينات وبروتينات المصل يؤدي إلى ثباتها، ولكن عند تحميض الحليب المسخن إلى pH 4.7 فإن بروتينات المصل المهدَّمة تترسب مع الكازئين .

2– 18 – 1– بيتا لاكتوغلوبيولين : beta lactogloulines

تميَز هذه المادة حليب المجترات فقط، وذلك لخلو حليب الأنواع الآخرى وحليب الإنسان منها.

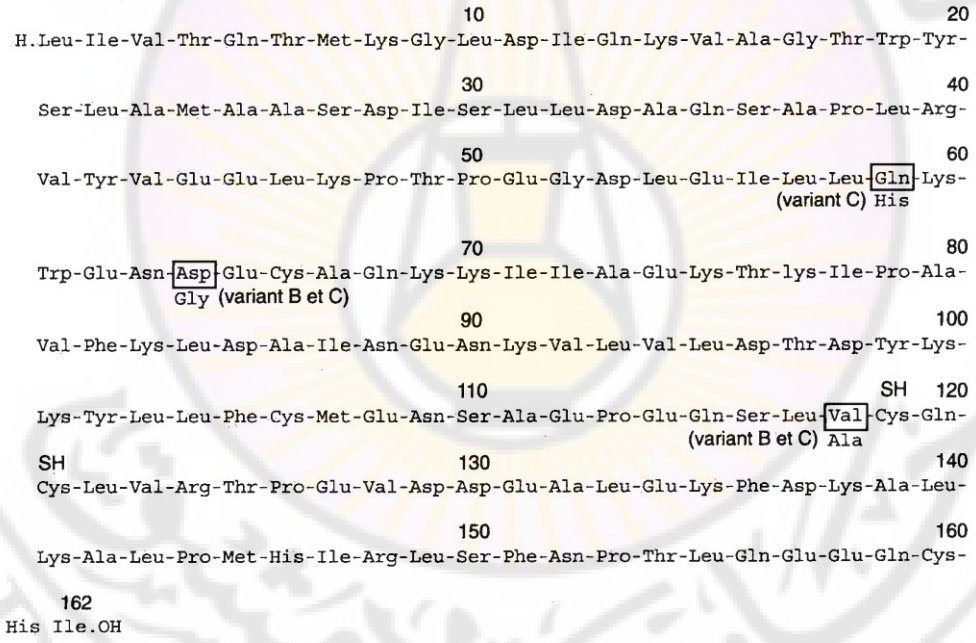
تعد من أكثر بروتينات المصل وفرة في حليب الأبقار حيث يحوي اللتر 2.5 – 3 غ.

يعد بيتا لاكتوغلوبيولين من البروتينات الصغيرة، وزنه الجزيئي نحو 18360، وهو الوزن الجزيئي لجزيئة وحيدة وهو يوجد على صورة جزيئين ملتحمين وهذا يؤكد وزنه الجزيئي بحدود 36000 الذي قدر سابقاً، لهذا البروتين أربعة أنماط وراثية، الأنماط A، ، أكثر وجوداً . ينحل الشكل في الماء أكثر من، في نقطة التعادل الكهربائي.

تم التعرف على التركيب الأولي لبيتا لاكتوغلوبيولين البقري بشكل جيد شكل (2–15)، وهو يتألف من 162 حمضاً آمينياً والسلسلة مطوية على نفسها، ويساعد على

البناء الثالثي جسران s–s . أما في حليب الأرانب والماعز فتكون السلسلة الببتيدية أقصر. يحتوي بيتا لاكتوغلوبيولين على نسبة بسيطة من الكربوهيدرات في حليب الأبقار، وهي توجد على شكل سلسلة مؤلفة من 9 جذور سكرية مثبتة على الاسبراجين، وهذا يزيد من انحلالية هذا البروتين ويعيق التحلل البروتيني بوساطة الأنزيمات .

يحمل بيتالاكتوغلوبيولين مجموعات SH، وهي تنفصل أو تتعدل عند تسخين الحليب وتسبب الطعم الشائط .



شكل 2–15: التركيب الأولي لبيتا لاكتوغلوبيولين

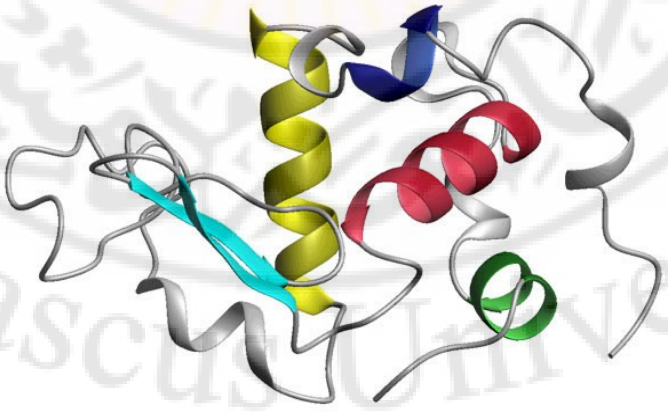
اكتشف منذ فترة ليست بالبعيدة، يتحد بيتا لاكتوغلوبيولين مع مركب البنزوبيرين ((penzo –pyrène الموجود في دخان السجائر والذي يملك تأثيراً مسرطناً وكان هناك فكرة لاستخدامه في فلتر السجائر.

2 -18-2- ألفالاكتالبومين :

يشكل ألفالاكتالبومين المركب الأول في حليب وحيدات المعدة، والثاني في حليب المجترات بعد بيتالاكتوغلوبيولين . يميَز هذا البروتين مصل الحليب لوجوده في حليب الثدييات كافة. وهو يعد من البروتينات الصغيرة، وزنه الجزيئي نحو 14200، وله شكلأن وراثيان A و ، يبين الشكل 2-16 التركيب الأولي لهذا البروتين، كما يبين الشكل 2 -17 البناء الثالثي لهذا البروتين

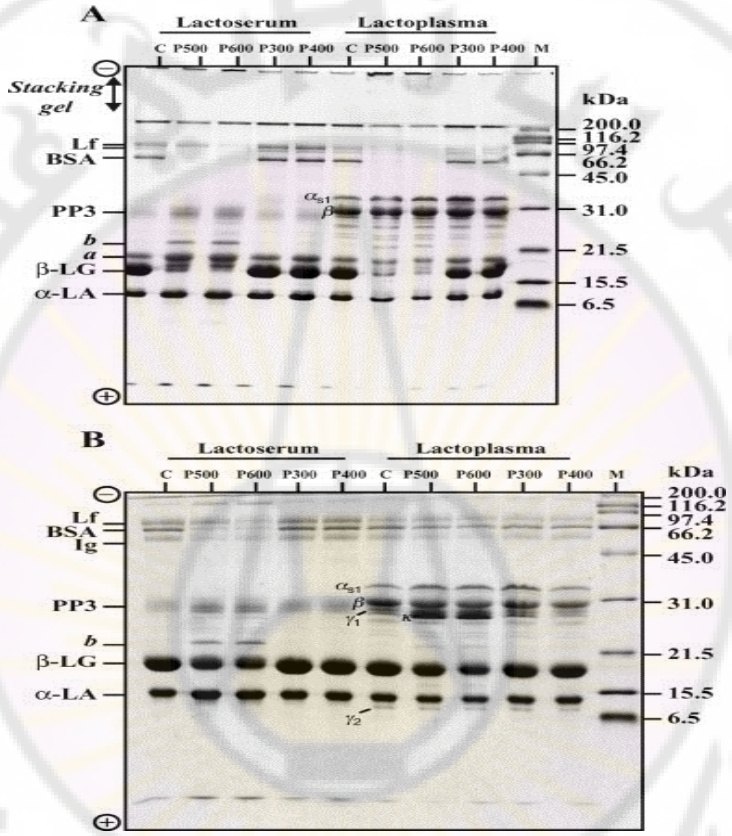
```
                                                  10                  20
H.Glu-Gln-Leu-Thr-Lys-Cys-Glu-Val-Phe-[Arg]-Glu-Leu-Lys-Asp-Leu-Lys-Gly-Tyr-Gly-Gly-
                                  (variant A)  Gln

                                  30                  40
Val-Ser-Leu-Pro-Glu-Trp-Val-Cys-Thr-Thr-Phe-His-Thr-Ser-Gly-Tyr-Asp-Thr-Glu-Ala-

                                  50                  60
Ile-Val-Glu-Asn-Asn-Gln-Ser-Thr-Asp-Tyr-Gly-Leu-Phe-Gln-Ile-Asn-Asn-Lys-Ile-Trp-

                                  70                  80
Cys-Lys-Asn-Asp-Gln-Asp-Pro-His-Ser-Ser-Asn-Ile-Cys-Asn-Ile-Ser-Cys-Asp-Lys-Phe-

                                  90                  100
Leu-Asn-Asn-Asp-Leu-Thr-Asn-Asn-Ile-Met-Cys-Val-Lys-Lys-Ile-Leu-Asp-Lys-Val-Gly-

                                  110                 120
Ile-Asn-Tyr-Trp-Leu-Ala-His-Lys-Ala-Leu-Cys-Ser-Glu-Lys-Leu-Asn-Gln-Trp-Leu-Cys-

  123
Glu-Lys-Leu.OH
```

شكل 2 -16 : التركيب الأولي ألفالاكتالبومين



شكل 2 – 17 : البناء الثالي ل ألفالاكتالبومين

يبين الشكل 2 – 18 الهجرة الكهربائية لبروتينات المصل

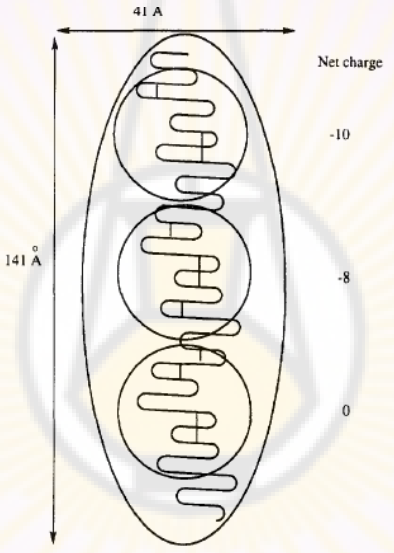


شكل 2 – 18 ك الهجرة الكهربائية لبروتينات المصل

يحوي ألفا لاكتالبومين 8 أحماض آمينية سستيئين ويشكل 4 جسور S–S وهو غني بالتربتوفان (6%تقريباً). يحوي كل جزيئ ذرة كالسيوم، وتختلف نسبة وجود الكربوهيدرات في حليب الأبقار، ولكنه لا يحتوي على كربوهيدرات إطلاقاً في حليب الإنسان. لا يحوي هذا البروتين مجموعات SH حرة ، وهذا يقودنا إلى القول أنه غير قادر على الارتباط مع بروتينات أخرى بجسور كبريتية. ومع هذا يعتقد بعض الباحثين بأنه يشارك في تكوين معقدات مع كازئين كابا مثل بيتالاكتوغلوبيولين

2 - 18-3- ألبومين المصل : SERUMALUMINE

يشبه هذا البروتين البومين مصل الدم لاحتوائه على الأحماض الأمينية نفسها والوزن الجزيئي 69000 نفسه، وهو يسلك السوك نفسه عند تعرضه لتيار كهربائي مستمر وتهدم حرارياً بالطريقة نفسها . يتألف من سلسلة ببتيدية وحيدة مع وجود عدة انطواءات وتساعد على ثباتها جسور كبريتية، يحتوي الجزيئ على مجموعة SHوحيدة، وعلى 17 جسراً كبريتياً، يتألف من 582 حمض آميني، ويبين الشكل 2-19 بناء هذا الجزيئ.



شكل 2- 19 : بناء جزيء البومين المصل

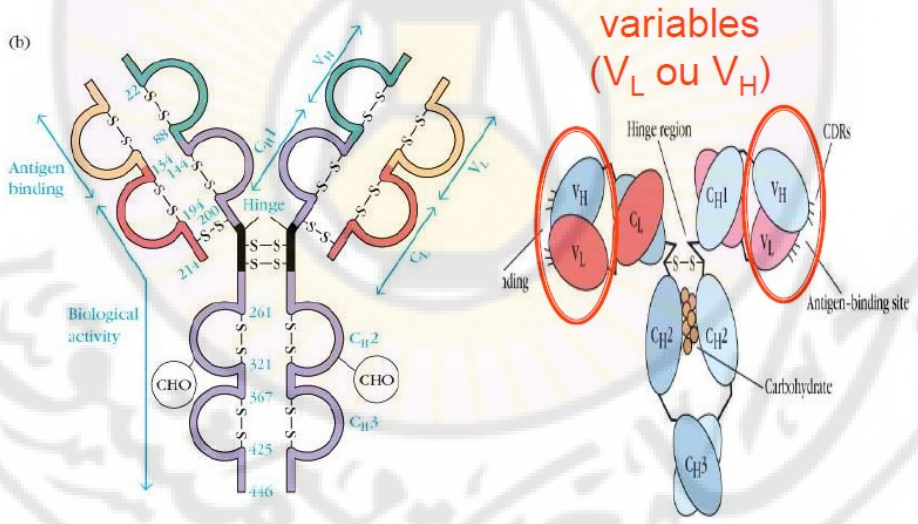
2-18 -4 غلوبيولينات المناعة : LES I MMUNOGLOULINES

يحوي الحليب غلوبيولينات تشبه إلى حد كبير غلوبيولينات المناعة (Gl) لمصل الدم، وزنها الجزيئي يقترب من 180000، يحوي جزءاً كربوهيدراتياً، وتملك خواص مناعية هامة، وهي من أكبر جزيئات الحليب وأقلها شحنة وأبطأها هجرة أثناء تعرضها لتيار كهربائي، وهي من أولى الجزيئات القابلة للهدم بالحرارة . يحوي حليب الأبقار الجيد 0.6 غ / لتر، وهذا يعادل 2% من بروتيدات الحليب الكلية، تصل هذه النسبة إلى 12 غ / لتر في اليوم الأول و80 غ / لتر في الساعة الأولى .

تشكل غلوبيولينات المناعة من الصف G (IgG) الغالبية العظمى في مصل الدم لمختلف الأجناس ، وتشكل 80 – 90 % من غلوبيولينات المناعة الكلية في لبأ الأبقار وحليبها ، وهي الغلوبيولينات الأكثر قاعدية والابطأ أثناء الهجرة الكهربائية ، تحوي نسبة ضعيفة من الكربوهيدرات (3 %).

أما في حليب اللامجترات فإن غلوبيولينات المناعة من الصف A(IGA)هي التي تشكل الغالبية العظمى، وهي أسرع من الأولى هجرة ، وتحوي 8 –10 % كربوهيدرات، تشكل بروتينات الصف IGA 5 – 10 % من الغلوبيولينات الكلية،بينما تشكل IGM نسبة ضعيفة فيه 7 % .

كان يعتقد أن المصدر الوحيد لبروتينات المناعة (غلوبيولينات المناعة) هو الدم فقط، وتبين حديثاً أن الضرع يمكن أن يركب هذه الأجسام أيضاً شكل (2 –20).



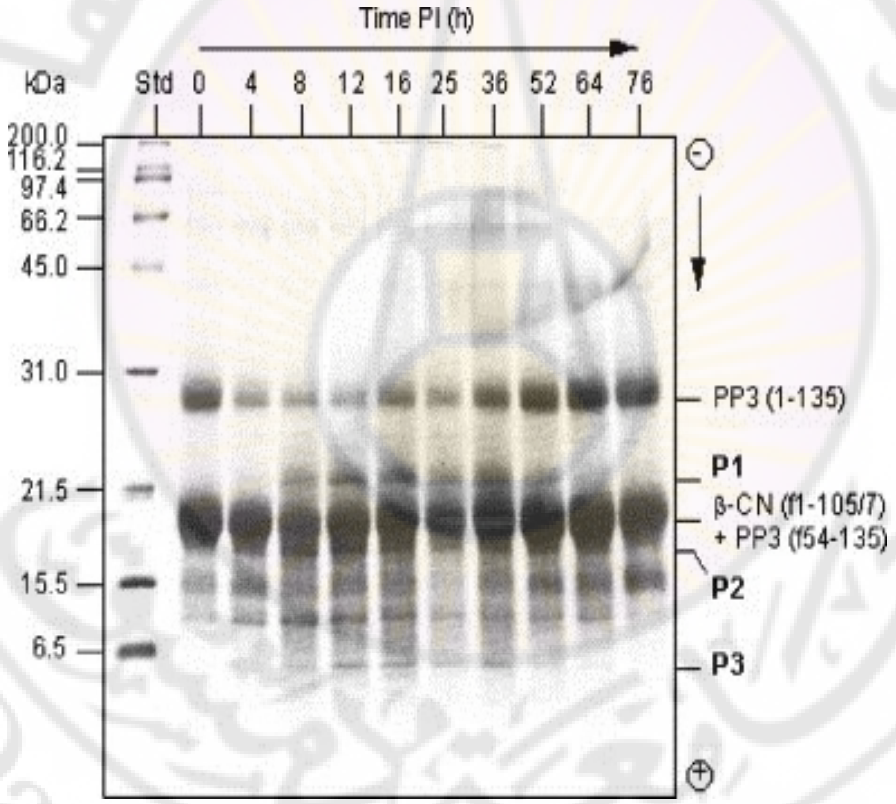
شكل 2 – 20 : مخطط لغلوبيولينات المناعة

2– 18 –5 – البروتيوز ببتون : LES PROTEOSE PEPTONES

درس هذا الجزء في حليب الأبقار بشكل خاص ، ولا توجد مواد مشابهة لهذا الجزء في حليب الإنسان، وهو يوجد بنسبة بسيطة (0.6 غ / لتر) .

ترتبط هذه المواد بمجموعات بروتينية، حيث ترسب غالبيتها بتأثير ثلاثي كلور حمض الخل (T.C.A 12%) ، وعند ديلزة الراسب تبقى هذه المواد مع البروتين . تتميز عن غلوبيولينات المناعة بأنها تترسب بالتسخين على درجة 95 – 100 مْ . يحتوي بعضها على نسبة عالية من الكربوهيدرات ومن الفوسفور .

يبين الشكل 2 –21 الهجرة الكهربائية للبروتيوز ببتون.



شكل 2 – 21 : الهجرة الكهربائية للبروتيوز ببتون

ونلخص فيما يلي أهم المعطيات الحديثة لهذه البروتينات :

المركب بروتيوز ببتون 3 : pp3

يحوي هذا البروتين في تركيبه على كربوهيدرات (16 –17%) منها 3 % حمض سياليك، وزنه الجزيئي 22000 . وهو يشبه البروتين الذي يدخل في تركيب غشاء الحبيبة الدهنية ويوجد في مصل الحليب .

المركب بروتيوز ببتون 5 pp5

هو جزء من كازئين بيتا (1 – 105)وزنه الجزيئي 16000 .

البروتيوز ببتون 8 بطيء l 8 pp

هو جزء من كازئين بيتا (29 – 107) وزنه الجزيئي 9000 .

المركب بروتيوز ببتون 8 سريع : r 8 pp هو جزء من كازئين بيتا (1 – 28) وزنه الجزيئي 3600 .

من الواضح إذاً أن الأجزاء 5، 8 بطيء و 8 سريع ليست أجزاء بروتينية أصيلة، يكون جزء من هذه المواد حراً في المصل والجزء الآخر مرتبطاً مع الكازئين . تملك هذه الأجزاء صفات خاصة، فالمركب pp5 مثلاً يملك تأثيراً في تقليل حجم الخبز الحاوي في تركيبه مصل الحليب.

تقوم هذه البروتينات بإعاقة عمل الأنزيمات المحللة للدهن في حليب الأبقار ويكون المركب 3 أكثرها تأثيراً، وربما يعود هذا إلى ارتباطه بمادة التحلل الدهنية .

2 – 19– البروتينات المعدنية : LES METALLOPROTEINES

يحتوي مصل الحليب على بروتينات مثبتة للمعادن كالحديد والنحاس . ويكون ارتباط المعدن بالبروتين قوياً ومع هذا يمكن أن تتفكك هذه الروابط، كما تؤدي هذه البروتينات دوراً في نقل المعادن إلى الجسم .

أ – اللاكتوفيرين LACTOFERRINE

يختلف هذا البروتين عن الترانسفيرين الدموي، وهو يشبه (البروتينات الحمراء) التي تترسب مع الكازئين على pH 4.5. الوزن الجزيئي للاكتوفيرين 88000 ويثبت الجزيء الواحد من هذا البروتين ذرتين من الحديد .(محتواه من الحديد 0.1 %).

يحتوي على 7.2 % كربوهيدرات وينحل بشكل جيد في الماء . يشبه لاكتوفيرين حليب الإنسان اللاكتوفيرين البقري. يملك هذا البروتين ألفة أكبر من الترانسفيرين نحو أيون الحديد، وله دورُ في نقل الحديد من الدم للحليب .

إن وجود الحديد يجعله أكثر مقاومة للمعاملات المهدِّمة للبنية (حرارة ، مواد كيميائية) وللأنزيمات. يرتفع محتوى الحليب من اللاكتوفيرين عند إصابة الحيوان بالتهاب الضرع .

يحوي حليب الأبقار وسطياً 0.1 غ / لتر منه وهو يتركب في الضرع ويوجد داخل أعضاء الجسم .

ب – الترانسفيرين TRANSFERRINE

يوجد بنسبة مساوية للاكتوفيرين في حليب الأبقار، وهو يأتي من الدم، له ألفة أقل من السابق نحو الحديد.

ج – سيروليوبلاسمين S2RUL2O PLASMINE

يثبت هذا البروتين النحاس خاصة.

2 – 20– المواد الآزوتية اللابروتينية

LES MATIERES AZOTEES NON PROTEIQUES

هي جزيئات صغيرة تتبع عوائل كيميائية مختلفة، تعبر الأغشية المستخدمة في الديلزة (التحال) بسهولة وهي ذائبة في حمض ثلاثي كلور حمض الخل (T.C.A) 12 % تشكل هذه المواد جزءاً ضعيفاً من المواد الآزوتية الكلية لحليب المجترات (5–7 %)، بينما تؤلف جزءاً هاماً في حليب الإنسان 15 – 25 %، وكقيمة مطلقة فهي تشكل 6–1 غ/ل وسطياً (في حليب الأبقار).

تتغير كمية هذه المواد بشكل واضح، ويبدو أن للعليقة تأثيراً هاماً في هذا المضمار ويتراوح هذا الرقم بين 1.1 – 2.9 غ/ل، إن مكونات هذا الجزء البروتيدي متعددة، ولكن بنسب ضعيفة، وتعد اليوريا الجزء الأكثر وفرة بين هذه المكونات، حيث تكون بنسبة 0.25 غ/ل في حليب الأبقار وهذا يمثل 20–40 % من الآزوت

اللابروتيني . تتبدل كمية اليوريا كثيراً في الحليب ، وهناك علاقة محدودة بين محتوى الحليب والدم منها. ومن الملاحظ أن لليوريا تأثيراً في ثبات معلق البروتين في الحليب.

بالإضافة لليوريا هناك الكرياتين Créatine والكرياتينين Créatinine والأمونياك وحمض الاوروتيك .

يحوي الحليب أيضاً أحماضاً آمينية حرة. ويسود في حليب الأبقار حمض الغلوتاميك 30–80 مغ/مل، والغلايسين، أرجنين، حمض الإسبارتيك، سيرين، ليزين،فالين بكمية تختلف من 2–10 مغ/ل لكل منها، وتوجد أيضاً أحماض أمينية أخرى ولكن بنسب أقل من هذه الأحماض. يؤدي الآزوت اللابروتيني دوراً هاماً في تغذية البكتريا نظراً لمحتواه من الأحماض الأمينية والمواد الآزوتية والفيتامينات اللازمة لنمو البكتريا، ويعد حمض الغلوتاميك المصدر الرئيس للمادة الآزوتية في هذا الجزء البروتيدي، حيث تقل نسبته بسرعة عند تخزينه. إن تسخين الحليب لدرجة حرارة عالية يؤدي إلى زيادة ملحوظة في محتوى الآزوت اللابروتيني بسبب الهدم الجزئي للبروتينات .

الفصل الثالث

ليبيدات الحليب

مفاهيم عامة :

يضم تعبير ليبيدات الحليب عدداً من المجموعات غير المتجانسة تشترك في خاصية الانحلال في المحاليل اللاقطبية (بنزن– كلوروفورم –هكسان– أيثر إيثيلي) ولا تنحل في الماء.

يشمل الطور الدهني للحليب ثلاثة أنواع من المواد المرتبطة :

1– الليبيدات المتعادلة : هي المادة الدهنية الأساسية للحليب، وتشكل 98% من ليبيدات حليب الأبقار، وهي الغلسيريدات، ويكون هذا الجزء صلباً على درجة الحرارة المحيطة (20 مْ) وهي مواد متصبنة (تتحلل بتأثير وسط قلوي ساخن إلى غليسيرين وأحماض دهنية حرة).

2– الليبيدات القطبية :وهي الفوسفوليبيدات ذات الطبيعة المعقدة، وهي غير قابلة للتصبن،مقاومة للتحلل، وتشكل 1% من مجموع الليبيدات .

3– مواد ليبيدية غير متصبنة : تشكل أقل من 1% من مجموع ليبيدات الحليب، وهي مواد لا تنحل بالماء، وتضم الفيتامينات .

توجد الليبيدات إما حرة، وهي تشكل القسم الأكبر، أو مرتبطة مع البروتينات .

يمكن استخلاص الدهن الحر باستخدام المحلات العادية للدهن، بعد تحطيم مستحلب الدهن (بنزن – ايثر إيثيلي – ايثر البترول)، ولاستخلاص الجزء المرتبط بالبروتينات، يستخدم مزيج من المحلات مثل إيثانول / كلوروفورمبنسبة (2 /1).

الليبيدات المتعادلة في الحليب كافة تكون بشكل حر، ولا يحتجز الكازئين إلا 0.05 % منها، بينما ترتبط الفوسفو ليبيدات بشكل أساسي بغلاف الحبيبات الدهنية.

لا يحتوي زيت الزبدة، الناتج عن التثفيل بعد صهر الزبدة على درجة حرارة معتدلة (50–60 مْ) على الفوسفوليبيدات، وإنما تكون في الراسب متجمعة مع

البروتينات ، وتكون الليبيدات في الحليب على شكل حبيبات موزعة، غير مستقرة، يمكن فصلها في الحليب دون تغيير في طبيعة المكونات الآخرى .
من المعروف بأن اصطناع جزء من ليبيدات الحليب يتم في غدة الضرع بدءاً من الأحماض الدسمة الطيارة عند المجترات خاصة، أما الجزء الباقي فيتم اصطناعه بدءاً من الأحماض الدسمة الموجودة في الدم، لذا فإن لطبيعة الغذاء تأثيراً كبيراً في تركيب دهن الحليب الذي يختلف في تركيبه عن بقية الدهون الموجودة في الجسم.

يعد الدهن من المركبات الهامة في الحليب، وتتبدل نسبته بشكل كبير فيه، بحسب عدة عوامل تم ذكرها سابقاً، وقد بقي دهن الحليب خلال فترة طويلة من الزمن، المركب الوحيد الذي يقدر لمعرفة القيمة الغذائية للحليب ومشتقاته نظراً لسهولة تقدير المادة الدهنية في الحليب .

هناك علاقة ارتباط هامة بين كمية الدهن في الحليب وبين مكوناته الآخرى، وخاصة مع المواد الآزوتية .
يختلف تركيب ليبيدات الحليب نفسها من حليب لآخر،حيث إن كمية الأحماض الدهنية الحرة، الفوسفوليبيدات، والمواد غير المتصبنة الآخرى، غير ثابتة في دهن الحليب، وهذا يؤدي إلى تغيرات في صفات الدهن .

يتم فساد الدهن بشكل بطيء مقارناً مع اللاكتوز، كما أن التغيرات التي يتعرض لها الدهن لا تؤدي إلى تبدلات كبيرة في الصفات الفيزيا – كيميائية للحليب ولكنها تعد هامة نظراً لتشكل الطعم غير المرغوب في الحليب .

3 -1 – التركيب الإجمالي لدهن الحليب :

يتألف دهن الحليب من نوعين من المواد الدهنية الجدول(3- 1)، هما المادة الدهنية، والمواد المنحلة في الدهن، ولم نذكر المواد البروتينية الداخلة في بناء غلاف الحبيبات الدهنية ، ولا الأنزيمات الداخلة فيها، كما لم نذكر المعادن الداخلة

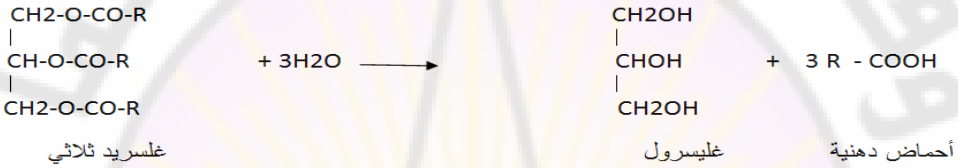
في تركيبها .حيث يبين الجدول أن المادة الدهنية الأساسية تتكون من الغلسيريدات ونسبتها 99.5 % أما النسبة الباقية فبالرغم من نسبتها لا تتجاوز ال 0.5 % إلا أنها ذات أهمية بالغة وتحتوي على أجزاء كثيرة ومتنوعة .

جدول 3-1 : التركيب الكيميائي الإجمالي لدهن الحليب

1 – المادة الدهنية	99.5 % من المادة الدهنية
المادة الدهنية البسيطة	98.5 % من المادة الدهنية
غليسريدات ثلاثية	%96-95
غليسريدات ثنائية	% 3 – 2
غليسريدات أحادية	% 0.1
كوليستيريد (أسترات الأحماض الدهنية والكوليسترول	% 0.03
سيريد (أسترات الأحماض الدهنية والكحولات الطويلة)	% 0.02
فوسفو ليبيدات (الليبيدات المعقدة)	1 % من المادة الدهنية
2- المركبات الذائبة في الدهن	0.5 % من المادة الدهنية
كوليسترول	0.3 % من المادة الدهنية
أحماض دهنية حرة	0.1 % من المادة الدهنية
مواد كربوهيدراتية مختلفة	0.1 % من المادة الدهنية
سكالينC30 H50squaléne	30 % من المادة الكربوهيدراتية
فايتين 1 ، فايتين 2 ، نيوفايتادين	
بيتا كاروتينC40 H56	0.4 – 09 مغ/100 غ دهن (آثار)
زانثوفيل xantophylles	آثار
فيتامينات	
فيتامين Aaxérophtol	0.6 – 1.2 مغ /100 غ دهن
فيتامين D	10 -20 ميكروغرام /100 غ دهن
فيتامين Etocophérol	0.1.7 – 4.2 مغ / 100 غ دهن
فيتامين K	آثار
كحولات	آثار

3-1-1 -تركيب الغلسيريدات الثلاثية :

هي الأسترات للغليسرول وللأحماض الدهنية الأليفاتية، يمكن أن تكون الأحماض الدهنية (R) متشابهة أو مختلفة، وهذا يؤدي إلى إنتاج غليسريدات متجانسة أو غير متجانسة، كما يمكن للأسترات أن تتحلل من جديد لتعطي مكوناتها الأساسية مع تثبيت جزيء أو جزيئين أو ثلاثة جزيئات ماء .



يتم التحلل الدهني بطرق مختلفة وأهمها الطريقتان التاليتان :

أ –بفعل أنزيمات الليباز التي تتدخل في عملية التزنخ

ب – بفعل كيميائي وخاصة بفعل القلويات،ويسمى التفاعل في هذه الحالة بالتصبن نظراً لكون الملح الناتج R – COONa صابوناً .

إن طبيعة الأحماض الدهنية (R) ونسبتها تميز بين مختلف الدهون وتحدد صفاتها. وتتميز الأحماض الدهنية للحليب بالخصائص الثلاث التالية :

أ- اختلاف كبير في الأحماض الدهنية ، حيث تم التعرف على أكثر من 150 حمضاً دهنياً .

ب-نسبة الأحماض الدهنية المشبعة 2/3 والأحماض غير المشبعة 1/3 وسطياً في حليب الأبقار .

ت-ارتفاع نسبة الأحماض الطيارة ذات الوزن الجزيئي المنخفض وخاصة حمض الزبدة في حليب المجترات وهذا يؤدي إلى ارتفاع رقم التصبن لدهن الحليب.

ويبين الجدول (3 -2) الصفات الرئيسة لدهن حليب الأبقار .

الجدول 3-2 : الصفات الرئيسة لدهن حليب الأبقار مقارنة بالدهون الآخرى

المادة الدسمة	رقم ريتشارت ميسل	رقم بولنسكي	الرقم اليودي	رقم التصبن
حليب الأبقار	33 - 25	3 -1.5	42 -32	232-220
حليب الماعز	25 – 19	10 – 5	33 -25	240 -232
حليب الأغنام	31 – 25	6.6 -4.3	35 -30	245 -230
حليب الإنسان	2.1-1.4	2.2 -1.7	47 -44	212 -205
جوز الهند	8 – 6.5	-16.8	10 - 8	260 - 250
زيت النخيل	1.5 -0.3	17.8	52 - 50	203 -196
		11 - 8.5		
في الزيوت			90 - 85	
المأكولة	صفر- 1	-	-100	
المجففة	صفر - 1	-	180	195-187
في الشحوم الحيوانية				
شحم الأمعاء	1.5 – 0.3	-	50 - 40	200 - 190
دلالة هذه الأرقام	نسبة الأحماض الدسمة الطيارة الذائبة	نسبة الأحماض الدسمة الطيارة غير الذائبة	عدد الروابط المزدوجة (أحماض غير مشبعة)	مقياس لكبر جزيئاتالأحماض الدسمة

بالإضافة إلى الغلسيريدات الثلاثية، يحوي دهن الحليب الغلسيريدات الثنائية، الغلسيريدات الأحادية بنسبة ضئيلة (1.5 – 0.25 من الدهن على التوالي) .

ترتبط الأحماض الدهنية مع الغليسيرول برابطة استرية، ويتم الارتباط في ثلاثة مواقع غير متشابهة، مما يؤدي إلى وجود مما كبات للغليسيريدات . حيث يوجد الموقعان الأوليان CH_2OH والموقع الثانوي $CHOH$. إن تحطيم الرابطة الأسترية بوساطة أنزيمات الليباز، لا يتم بالسرعة نفسها، حيث تتحطم الرابطة الأسترية للكربون رقم 2 أو β الثانوية بصعوبة أكبر من الروابط في الكربون 1 أو '1 أو a' أو a . لا يكون الغليسيرول بصورة حرة في الحليب ، وبالمقابل فهناك نسبة من الأحماض الدهنية الحرة (0.5 % من حمض الأولييك)، ولهذا يملك دهن الحليب حموضة ضعيفة حتى قبل التحلل الدهني، كما تزيد المعاملات الحرارية من نسبة الأحماض الدهنية الحرة (التعقيم على درجة حرارة 120 مْ لمدة 20 دقيقة) .

3– 1 –2 – نسبة وجود الأحماض الدهنية :

يحتوي دهن الحليب على عدد كبير من الأحماض الدهنية، يزيد على المائة، وتكون بنسب مختلفة . ونبين في الجدول (3 –3) الأحماض الدهنية الرئيسة لحليب الأبقار مصنفة حسب التركيب الكيميائي، وأهم صفة تميز بين هذه الأحماض كونها مشبعة أو غير مشبعة .

يشكل حمض البالمتيك (حمض دهني مشبع يحوي 16 ذرة كربوناً) وحمض أولييك (حمض غير مشبع يحوي 18 ذرة كربوناً) في حليب الأبقار نحو 25% من الأحماض الدهنية الكلية لكل منهما. وهي نسبة ضئيلة إذا ما قورنت بزيوت أخرى، ففي زيت الزيتون، يشكل هذان الحمضان السابقان 90% من مجموع الأحماض الدهنية .

جدول 3-3 : الأحماض الدهنية الرئيسة في دهن حليب الأبقار

اسم المجموعة	اسم الحمض	عدد ذرات الكربون	% من المجموع	درجة حرارة التمييع	الحالة الفيزيائية
1-أحماض مشبعة CH3-(CH2)n2-COOH					
ا-أحماض طيارة وذائبة	Butyrique	4	4 -3	8 -	سائل
	Caproïque	6	5 - 2	3 -	سائل
ب - أحماض طيارة وغير ذائبة	Caprylique	8	1.5-1	16+	سائل/ صلب
	Caprique	10	2	30+	صلب
	laurique	12	3	42+	صلب
ج -أحماض غير طيارة وغير ذائبة	myristique	14	11	54 +	صلب
	Pentadécanoique	15	1.5	-	صلب
	Palmitique	16	30-25	62 +	صلب
	Stéarique	18	12	70 +	صلب
	Arachidique	20	0.2	75 +	صلب
2 -أحماض غير مشبعة					
ا - أحادية عدم الاشباع	CH3-(CH2)z-CH=CH-(CH2)y-COOH				
	palmitoleique	16	2	5 +	صلب
	oléique	18	23	16+	صلب
	Vaccénique trans	18	3-2	43+	سائل/صلب
ب - عديدة عدم الاشباع غير مقترن	- CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-CH2...COOH				
ثنائية	linoléique	18	2		سائل
ثلاثية	linolénique	18	0.5		سائل
رباعية	arachidique	20	0.3		سائل
ج - عديدة عدم الاشباع مقترن conjugated					
ثنائية		18	0.8		سائل
ثلاثية ورباعية		18	آثار		سائل

تملك الأحماض الدهنية الثمانية عشر المبينة في الجدول 3-3 سلسلة مستقيمة، وعدداً زوجياً من ذرات الكربون باستثناء حمض دهني واحد (بنتاديكانويك)، أما باقي الأحماض الدهنية تكون بنسبة ضئيلة .

3-1-3 – طرق تحليل الأحماض الدهنية :

ذكرنا بعض الطرق الكيميائية في الجدول 3-2 التي يمكن بوساطتها تقدير الأحماض الدهنية، ولقد بدأت الطرق الكيميائية تتلاشى أمام الطرق الفيزيائية الأكثر حساسية من الطرق السابقة والأسهل تطبيقاً، ومن هذه الطرق :

1- قياس الأشعة فوق البنفسجية : وهي تقيس الروابط غير المشبعة، ولكنها لا تعطي فكرة عن طول سلسلة الأحماض الدهنية، ولا عن مكان الروابط المشبعة.

2- الكروماتوغرافيا الغازية : تسمح بتقدير عدد ذرات الكربون وللأحماض الدهنية ، وعند احتواء الدهن على أحماض دهنية تملك الطول نفسه للسلسلة الكربونية (مشبعة أو غير مشبعة)، تخرج الأحماض الدهنية المشبعة أولاً ثم يليها الأحماض غير المشبعة، ولكن لا يمكن تمييز التغير في تركيب الأحماض عديدة عدم الإشباع . تستخدم هذه الطريقة بحرص زائد للتمكن من الحصول على فصل جيد، ولتجنب الحصول على قيم عالية للأحماض الدهنية في منطقة خروج الأحماض الحاوية 18 ذرة كربوناً خاصة.

3- قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء :تستخدم خاصة لكشف المماكبات وللأحماض غير المشبعة .

4 – للحصول على دراسة كاملة للتركيب ،يمكن استخدام طيف الكتلة (spectrométrie de masse) ولكنه يحتاج إلى إمكانات عالية .

نبين في الجدول (3 – 4) نتائج دراسة مقارنة بين أربعة أنواع مختلفة من الدهن، مقدرة بطريقة الكروماتوغرافيا الغازية نفسها. يبين هذا الجدول وجود الأحماض الدهنية نفسها في مختلف أنواع الحليب ولكن بتوزيع مختلف ومميز لكل نوع ، فدهن

حليب وحيدات المعدة أغنى بالأحماض المشبعة ، ومحتواه من الأحماض الدهنية الطيارة أقل (كربون 4 – 10) من حليب المجترات .

كما يلاحظ أن حليب الماعز والأرانب غني بحمض الكابريك، أما حليب الإنسان فهو غني بحمض اللوريك .

جدول 3 – 4 : نسبة الأحماض الدهنية في دهن عدة أجناس (كروماتوغرافيا غازية % من أسترات الميثيل الكلية) .

المجموعة	الأبقار	الأغنام	الماعز	الإنسان
C4	1.4	1.1	0.7	0.1
C6	2.2	2.7	2.4	0.2
C8	1.8	3.3	3.2	0.2
C10	3.6	7.6	8.7	0.6
C12	4	5.5	4.7	7.2
C14	13	14.1	10.7	10.9
C16	30.2	28.1	28.5	29.6
C18	13.7	11.8	13	7.3
C18:1	27.1	22.7	25.2	35.4
C18:2	3	3.1	2.9	6.7

3– 1 – 4 – توزيع الأحماض الدهنية في الغلسيريدات الثلاثية :

تتوضع الأحماض الدهنية ذات السلسلة القصيرة على الموقع 3 (يتوضع حمض الزبدة تقريباً بشكل كامل في الموقع 3) .وكلما طالت سلسلة الكربون فإنها تتجه للتموضع على الموقع 2 ، يتوزع حمض البالمتيك على الموقعين 1 و 2 ،

ويتوضع حمض الأوليك على الموقعين 1 و 3 ، أما حمض الستياريك فهو يتموضع في الموقع 3 .

3– 1 –5– الأحماض الدهنية المشبعة :

تمتلك الأحماض الدهنية المشبعة كافة عدداً زوجياً من ذرات الكربون، ويعد حمض الخل نقطة الأنطلاق الأساسية لهذه الأحماض، حتى الحمض الحاوي 16 ذرة كربوناً . أما الأحماض الدهنية الحاوية عدداً مفرداً من ذرات الكربون فيعتقد أن أصلها راجع إلى حمض البربيونيك الحاوي 3 ذرات كربون، ونظراً لنسبتها الضئيلة في الدهن فهي نادراً ما تتدخل في خواص الأحماض المشبعة التالية :

– تتبدل خواص الأحماض الدهنية بشكل مستمر عند تصنيف هذه الأحماض وترتيبها بحسب وزنها الجزيئي المتصاعد كما هو مبين في الجدول 3 –3 .

– الأحماض الخمسة الأولى طيارة ، هذا يعني أنها تتطاير مع بخار الماء عند تقطير المزيج بعد التصبن والتحميض . أما الحمض الدهني الخامس (حمض اللوريك) فيوجد عملياً ضمن هذه المجموعة وضمن مجموعة الأحماض غير الطيارة .

– ينحل الحمضان الدهنيان الأوليان في الماء ، أما حمض كابريليك فينحل في الماء بنسبة قليلة ، وهما يمثلاًن 5 % فقط من مجموع الأحماض الدهنية، ولكنهما يشكلأن جزءاً هاماً لأنهما يضفيان على حليب المجترات صفات مميزة.

يعبر عن الحموضة الطيارة المنحلة بشكل عملي برقم(ريخارت – ميسل) Reichart – Meissel.

نلاحظ في الجدول 2–3 التباعد الهام الموجود بين دهن حليب المجترات وحليب الإنسان وبقية الدهون الآخرى ويمكن كشف الغش الناتج عن مزج دهن الحليب بدهون أخرى عن طريق قياس هذه الحموضة .

اعتقد بعض الباحثين في السابق أن هذه الأحماض ناتجة عن هدم الأحماض الدهنية الحاوية عدداً كبيراً من ذرات الكربون . فيما يعتقد الأن بأنها نواتج وسطى في عمليات

الاستقلاب. يلاحظ في حليب اللامجترات التي تستخدم حمض الخل بكمية قليلة مقارنة مع المجترات ، انخفاض نسبة الأحماض الدهنية الطيارة.

تؤثر الأحماض الدهنية الطيارة الذائبة قليلا في نقطة انصهار الدهن، لأن غليسيريداتها تكون سائلة، ولا تحتل إلا نسبة ضئيلة من مجموع الأحماض الدهنية المشبعة(أقل من 10%). وتتميز الأحماض الطيارة برائحتها الوافرة وهي صفة تميز التزنخ في الدهن . وتقل الرائحة بشكل كبير في الأحماض الحاوية عدداً أكبر من ذرات الكربون .

– تضعف صفة انحلال هذه الأحماض في الماء كلما كانت سلسلة الكربون أكبر بسبب انخفاض نسبة مجموعات COOH المحبة للماء . ويشكل حمض الكابريليك وحمض الكابريك أهم الأحماض الدهنية الطيارة غير المنحلة في الماء مع قسم من حمض اللوريك . ويعبر عن هذا القسم برقم بولنسكي (Polenske) ، يكون هذا الرقم عالياً في حليب الماعز والأرانب وذلك لاحتوائه على نسبة عالية من حمض الكابريليك وحمض الكابريك ، وتستخدم هذه الصفة لكشف خلط حليب الأبقار مع حليب الأرانب والماعز نظراً لارتفاع سعر حليب الماعز والأرانب . كما يستخدم رقم بولنسكي لكشف الغش الناتج عن مزج زبدة حليب الأبقار بالدهون النباتية، كزيت الكاكأو مثلاً، حيث يحتوي الدهن النباتي على أحماض دهنية غير منحلة أعلى بعشرة مرات من دهن حليب الأبقار .

تحوي أغلب الدهون الطبيعية المتوافرة نسبة عالية من حمض البالمتيك وحمض الستياريك اللذين يملكان نقطة انصهار أعلى من 60 مْ .

تتميز الأحماض الدهنية المشبعة بفعالية كيميائية قليلة مقارنة بالأحماض غير المشبعة. ومع هذا تتحطم هذه الأحماض إلى جزيئات صغيرة بفعل أنزيمات تفرزها أعداد كبيرة من البكتريا .

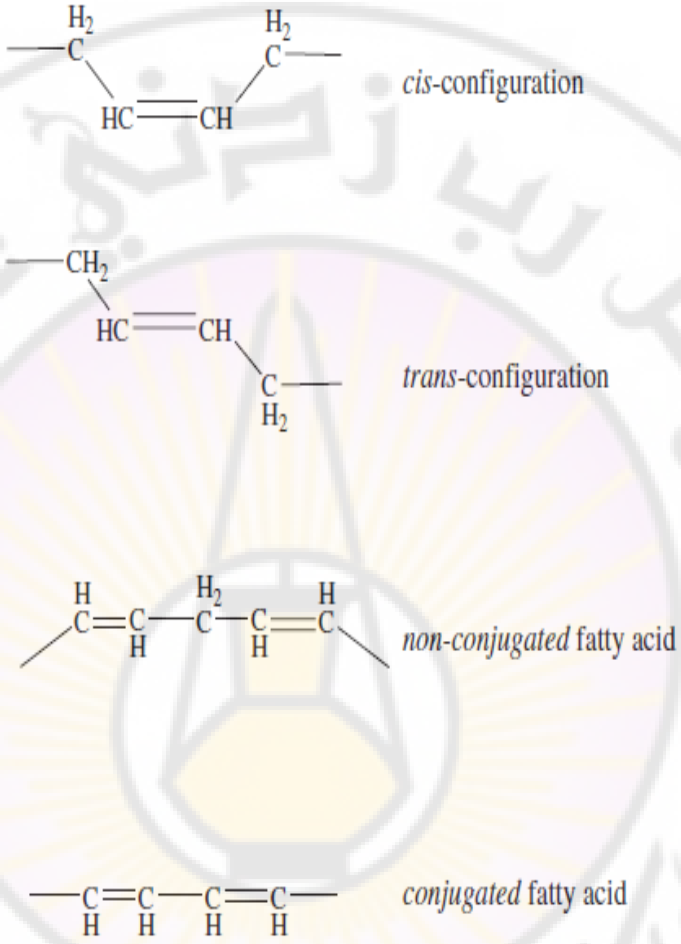
3-1-6 : الأحماض الدهنية غير المشبعة :

يحوي دهن الحليب عدداً من الأحماض الدهنية غير المشبعة والتي تملك عدداً من الروابط غير المشبعة، يتراوح بين 1 – 6 . وأهم هذه الأحماض هو حمض الأوليبك، الحاوي 18 ذرة كربوناً، وعلى رابطة واحدة غير مشبعة، وهو يمثل 75% من مجموع أحماض هذه المجموعة (جدول 3 -3) .

تتبدل نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة كثيراً بحسب نوع الغذاء، وتشكل ليبيدات الخضراوات مصدراً جيداً وللأحماض الدهنية الحاوية عدداً كبيراً من ذرات الكربون (أعلى من 18)، أما دهن الأعشاب فيعد مصدراً جيداً لحمض اللينولينيك، حيث يشكل هذا الحمض نحو 60% منه . وهو حمض غير مشبع يحوي ثلاثة روابط مزدوجة، يتم هدرجة هذا الحمض في الكرش إلى حمض ثنائي عدم الإشباع وأحادي عدم الإشباع .

تزداد نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة في الحليب مع تقدم الحيوان في العمر وبتقدم فترة الحلابة أيضاً، ولكن تأثير هذه العوامل أقل من تأثير التغذية . تتصف الأحماض الدهنية غير المشبعة بقابليتها لتفاعلات الضم الهامة، حيث إن هناك عدداً من المواد القادرة على التثبت على الروابط المضاعفة أو على إحدى الروابط المجاورة.

كما يحتوي الحليب على مماكبات حمض اللينولييك (C18) والتي يطلق عليها اسم الأحماض الدهنية غير المشبعة المقترنة CONJUGATED LEINOLEIC ACID (CLA) التي تملك رابطتين غير مشبعتين تفصمهما رابطة مفردة على طول السلسلة البيتيدية ابتداءً من ذرة الكربون السابعة وحتى الرابعة عشر، وفي أشكال فراغية (CIS–CIS)،أو(CIS – TRANS) ، أو (TRANS – CIS أو TRANS – TRANS)، شكل(3 – 1).



شكل (3 – 1) : الأحماض الدهنية المقترنة

وتتكون الأحماض المقترنة CLA نتيجة الهدرجة الحيوية وعمليات الأكسدة الطبيعية، والشكل الرئيسي لهذا الحامض هو المماكب 2: 18 c9 t11 والذي ينتج مباشرة من هدرجة الدهون بوساطة الميكروبات الموجودة في الكرش، أو بوساطة 9 – desaturases Δ،الذي يعمل على 11 – trans) trans vaccenic acid ،18:1.

أ- تثبيت الهيدروجين :

يتم تثبيت الهيدروجين على الروابط غير المشبعة وينتج عن ذلك إنتاج أحماض تحتوي عدداً أقل من الروابط غير المشبعة أو إنتاج أحماض دهنية مشبعة تحوي العدد نفسه من ذرات الكربون . يتم هذا التفاعل بفعل أنزيمي ،كما يمكن أن يحدث في المخبر أو في الصناعة بتأثير تفاعلات الهدرجة . وتشكل هذه العملية، عاملا هاماً في صناعة الأغذية للحصول على دهن صلب في صناعة المارغرين خاصة. كما أن لهذه العملية عدة محاذير، حيث تسبب إرجاع بعض الأحماض الدهنية الأساسية، كما تؤدي إلى تشكل المماكبات وللأحماض الدهنية والتي لها مشكلات في التغذية، كما أنها تخفض من نسبة الفيتامينات في الدهن .

ب – تثبيت الأكسجين :

يلي هذه العملية هدم للجزيء وتشكل مركبات مؤكسدة تملك طعماً ورائحة غير مقبولين كما سنرى فيما بعد .

ج – تثبيت الهالوجينات :

تهم هذه العملية القائمين على أبحاث دهن الحليب وخاصة تثبيت اليود، فهي تفيد في تقدير الروابط غير المشبعة، حيث تزداد كمية اليود المثبتة بازدياد درجة عدم الإشباع في الدهن .

يشكل محتوى الدهن من الأحماض الدهنية غير المشبعة عاملا هاماً في صناعة الزبدة، فكلما زادت نسبة الأحماض غير المشبعة، ذات نقطة الانصهار المنخفضة، كانت الزبدة الناتجة لينة.

يزداد الرقم اليودي للدهن عند ترك الحيوان في المرعى، بينما ينخفض عندما يكون في الاصطبل، ويتراوح هذا الرقم بين 30 –43 .

كما أن لهذه الأحماض تأثيراً ملحوظاً في نمو البكتريا المسببة للفساد، حيث يلاحظ أن فساد الجبن غير الحاوي دسماً يكون أبطأ من الجبن كامل الدسم والمحفوظ ضمن الشروط نفسها .

3– 1 – 7 – تعديل تركيب الأحماض الدهنية في الدهن :

المادة الدهنية للحليب فقيرة بالأحماض الدهنية غير المشبعة مقارنة بالدهن النباتي(35% تقريباً في دهن حليب الأبقار مقابل 60% في الدهن النباتي) . تشكل هذه الناحية، بالإضافة إلى مقدار الكوليستيرول في الحليب نقطة هجوم من قبل المهتمين بالصحة الغذائية، حيث تساعد هذه الصفة على تشكل الخثرة الدموية . ولذا فكر بعضهم بزيادة نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة في حليب الأبقار كزيادة نسبة حمض اللينولييك Linoléique خاصة، الذي اختير لعدة أسباب:

– يحتل هذا الحمض مكانة خاصة في تغذية الأطفال الصغار، لعدم قدرة جسم الإنسان على تكوين هذا الحمض عن طريق عدم إشباع الرابطة بين الكربون 6 – 7 لحمض الأولييك، والذي يعد طليعة البروستاغلاندين prostaglandines الذي يملك صفات حيوية متبدلة كالهرمونات .

يتبدل محتوى حليب الأبقار قليلا من حمض اللينولييك linoléique خلال السنة (1.2 – 2%) من الأحماض الدهنية الكلية، وهي نسبة بسيطة مقارنة بمحتوى حليب المرأة من هذا الحمض والذي يقدر بنحو 8 – 9 %، وهذا هو سبب اهتمام العاملين في مجال التغذية بهذه الناحية، وقد عمل بعض الباحثين في السنوات الأخيرة على زيادة نسبة هذا الحمض في دهن حليب الأبقار دون إدخال دهون أخرى نظراً لمنع استخدامها من قبل التشريعات الدولية، وقد فكر الباحثون بعدة حلول لهذه المشكلة :

– حلول متعلقة بالحيوان

– حلول تطبيقية صناعية

إن الطريقة الأكثر فعالية ، هي تغذية أبقار الحليب على عليقه (محمية) ، تتألف من زيت غني بحمض اللينولييك linoléique مثل زيت العصفر المستخدم في استراليا، وزيت فول الصويا المستخدم في الدانمارك، وزيت عباد الشمس المستخدم في

فرنسا، يتم إدخال الزيت في كتلة محمية كالكازئين، أو في مستخلص المادة الجافة منزوعة الدسم للحليب والمعامل بألدهيد (فورم ألدهيد عادة)، حيث تشكل هذه المادة طبقة تحمي الدهن، وتحمي الأحماض غير المشبعة من الهدرجة التي تحدث في الكرش، ويمكن بهذه الطريقة أن تُحدد كمية حمض اللينولييك في الدهن الناتج . لقد وصل البحاثة الأستراليون إلى نسبة 30% من الأحماض الكلية، وهذه النسبة تزيد على نسبة هذا الحمض في حليب المرأة والتي لا تتجاوز 6% فقط .

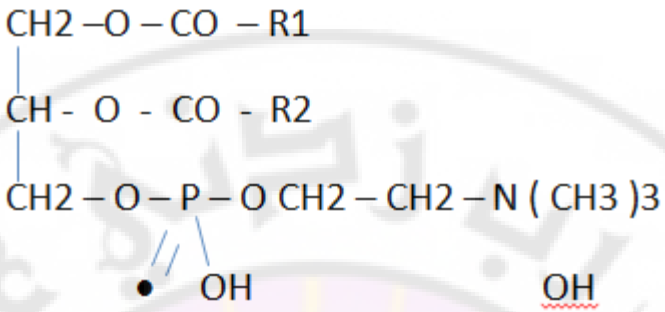
3 – 1 – 8 –الفوسفوليبيدات والأحماض الدهنية القطبية :

أ – الفوسفوليبيدات :

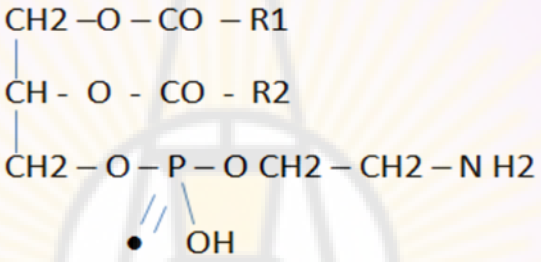
يحوي الحليب كميات محدودة من الليبيدات المفسفرة الأمينية، وهي تنضم إلى مجموعة هامة من المركبات الكيميائية الحيوية، حيث توجد في الخلايا الحية كافة، و في الخلايا العصبية خاصة، كما تؤدي دوراً هاماً في تركيب الأغشية مكونة وريقات من طبيعة بروتينية – دهنية. يحوي الحليب نوعين من هذه المركبات :

1– **الغليسيروفوسفاتيدات** : les glycérophosphates :

تشبه الغليسيروفوسفاتيدات في تركيبها المادة الدهنية، ولكن إحدى وظائف الغليسيرول مؤستر بوساطة حمض الفوسفور، والذي يرتبط بدوره بقاعدة آزوتية فالليسيثين lécithine يحوي الكولين choline والسيفالين céphaline يحوي الإيثانول أمينethanolamine شكل (3– 2)



Lécithine اللیسیثین

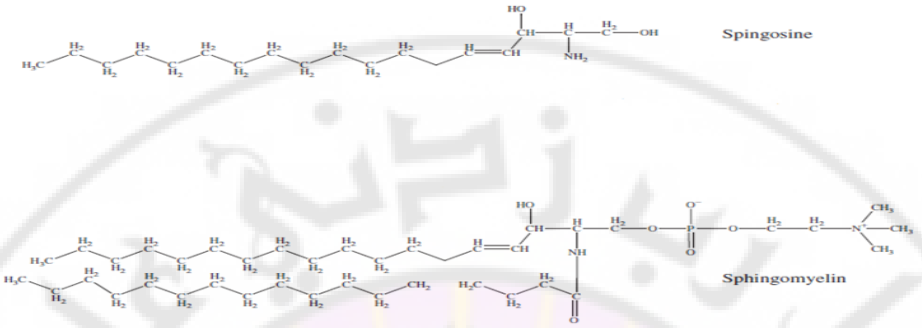


céphaline سیفالین

شكل 3 -2 : الغليسيروفوسفاتيدات

2 – السفنغوميلين les sphingolyélines

يستبدل الغليسيرول في هذه المركبات كحولا ثنائياً أمينياً غير مشبع يسمى السفينغوزين la sphingosine . ترتبط جزيئة حمض دهني واحد (R1) برابطة آميدية، وهي أكثر مقاومة لعوامل التحلل من الرابطة الأسترية في الغلسيريدات، أما الجزء المفسفر(R2) فهو نفسه الموجود في الليسيثين، ويحتل موقعاً مشابهاً، شكل(3-3).



شكل 3 -3 : السفنغوزين والسفنغوميلين

تتشابه هذه الأنواع من المواد من الناحية الكيميائية والفيزيائية، وهي ترتبط بشكل عام مع المادة الحية . وبغض النظر عن بعض الخواص الكيميائية الدقيقة لهذه المواد يمكن جمعها تحت اسم الليسيثينات Lécithines .

يحوي الحليب ثلاث مواد منها وبالنسب المتوسطة التالية:

الليسيثين lécithine (فوسفاتيديل كولين)	30
سيفالين céphaline	45
سفنغوميلين sphingolyélines	25

تملك الأحماض الدهنية المكونة لهذه الدهون سلسلة طويلة من (16 ذرة كربوناً فما فوق) مشبعة أو غير مشبعة. الليسيثينات مواد شديدة القطبية بسبب وجود المجموعة الفسفورية والمجموعة القاعدية (أمين أو أمونيوم رباعية) في الجزيء نفسه .

تمتلك هذه المواد خواص فيزيائية خاصة فهي تشكل جسراً بين الطورين الدهني والمائي، وتكون في الحليب الفرز وفي المخيض وكذلك في الزبدة والقشدة .

تعد الليسيثينات من العوامل المساعدة على الاستحلاب ولها بعض التطبيقات الصناعية . فهي تساهم في ثبات الحبيبات الدهنية في الحليب، لأنها تدخل في

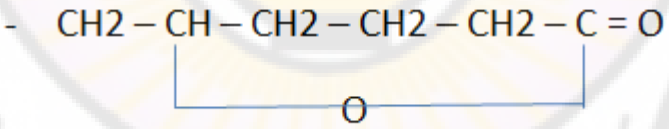
تركيب غلاف الحبيبات الدهنية . يتهدم قسم منها في أثناء صناعة الزبدة ، حيث إن نسبة الليسيثين في المادة الدهنية للزبدة أقل منها في القشدة .ومن الملاحظ أن زيت الزبدة (جزء سائل من الزبدة يفصل بالتثفيل بعد إذابة الزبدة) لا يحوي فوسفوراً .

يرتبط الليسيثين بوساطة مجموعاته القلوية والحمضية مع مواد مختلفة ، ففي الحليب يرتبط مع البروتينات ومع الكوليستيرول .

ب – الأحماض الدهنية القطبية : les acides gras polaires :

يحوي دهن الحليب مقداراً ضئيلاً من الأحماض الكيتونية والأحماض الحاوية مجموعة هيدروكسيل (0.5% من الأحماض الدهنية الكلية)، وأغلبها مشتقات لحمض الستياريك acide stéarique حاملا لوظيفة كيتونية C = O أو وظيفة كحولية CHOH في الموقعين 3 و 5 في أغلب الأحيان .

تشتق اللاكتونات من الأحماض الحاوية مجموعات هيدروكسيل ،عن طريق الأسترة الداخلية لهذه الأحماض



دلتا لاكتون delta lactone

تكون هذه المواد على شكل آثار في الدهن الطبيعي، ويزيد التسخين من نسبة هذه المواد . وهي تملك طعما قوياً جداً . فكمية ضئيلة من اللاكتونات تضفي على منتجات الألبان طعماً مرغوباً ولكن بدءاً من نسبة معينة يصبح الطعم غير مستساغ.

تحتل الأحماض الهيدروكسيلية والكيتونية الموقع ألفا في ثلاثيات الغليسيريد .

3 – 2 – الخواص الفيزيائية للدهن (البلورة) :

إن تغير الخواص الفيزيائية الرئيسة للمادة الدهنية يدل على أنها ناتجة عن مزيج من الغلسيريدات .

- الكثافة على 15 مْ 0.936 – 0.950
- نقطة الانصهار 29 – 34 مْ
- نقطة التصلب 24 – 19 مْ
- معامل الانكسار 1.453 – 1.462

لا يملك الدهن نقطة انصهار ولا نقطة تصلب محددة . حيث يحصل التبدل في الحالة على مدى 5 درجات مئوية تقريباً. بالإضافة لذلك فإن درجتي الانصهار والتصلب لا تتطابقان .

إن ما تلاحظه ليس ببساطة ظواهر انصهار وتجمد، ففي دهن الحليب يوجد غليسريدات سائلة على درجة حرارة صفر مئوية، وغلسريدات تنصهر على درجة أعلى من 60 مْ . مما يؤدي إلى ذوبان الغلسيريدات ذات نقطة الانصهار العالية في الدهن السائل. إن درجة الحرارة التي يكون فيها كامل الدهن سائلا لا تعبر عن نقطة الانصهار، وإنما هي أدنى درجة حرارة يكون فيها الدهن الأقل ذوباناً ذائباً في السائل المتشكل . وهذا ينطبق على البلورة في أثناء التبريد.

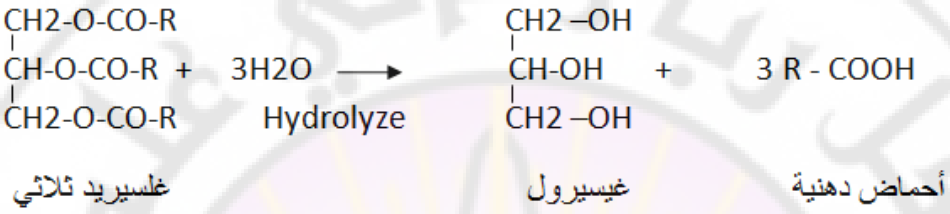
تتألف ظاهرة البلورة من طورين: إحداث نواة ، وكبر البلورات . إن وجود النواة يساعد على تشكل البلورات، وليس من الضروري إحداث تبريد شديد لبدء البلورة في الحبيبات الدهنية كما في الحليب .

ينتج اللون الأصفر لدهن الحليب عن وجود الكاروتينات، أما الدهن النقي فهو ذو لون أبيض .

3 – 3 – تفاعلات الرابطة الأسترية :

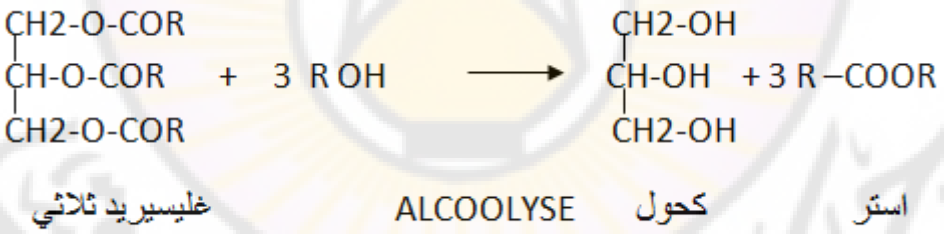
تتحطم الرابطة الأسترية المتشكلة بين حمض دهني ووظيفة كحولية للغليسرول بعدة طرق أهمها :

1 – تفاعل الغليسيريد مع الماء، ويسمى التحلل المائيhydrolyze، يتحرر نتيجة هذا التفاعل الغليسيرول والأحماض الدهنية. كما هو موضح في المعادلة التالية :



2 – التفاعل مع الكحولات ويسمى التفاعل بالتحلل الكحولي alcoolyse، يتحرر بنتيجة هذا التفاعل الغليسيرول ويتشكل استر جديد نتيجة ارتباط المجموعة الألكيلية أو الأسيلية كما هو واضح في المعادلة التالية :

3



إن التفاعلات السابقة هي تفاعلات بطيئة وغير تامة، ويمكن تنشيطها باستخدام مساعدات التفاعل الكيميائية أو البيولوجية (أنزيمات).

3 – نقل الأسترة : Transesterification

هو إعادة ترتيب لجذور الأسيل والألكيل والغليسرول . يمكن تنشيط هذا التفاعل بإضافة ميثيلات الصوديوم، تجري العملية على درجة حرارة 110 – 150– مْ تحت ضغط، يتشكل نتيجة هذا التفاعل غليسيريد جديد كما هو موضح في الشكل التالي :

G = غليسرول

R1، R2 = جذور أسيل

R" R" = جذور الألكيل

يعد هذا التفاعل وسيلة لإدخال حمض دهني جديد في الدهن، من أجل تعديل خواصه الفيزيائية ومميزاته التحليلية . ويمكن صناعة دهون جديدة ذات قيمة غذائية عالية .كما يمكن تعديل تركيب الزبدة ويفضل في هذه الحالة إدخال الأحماض الدهنية في الدهن على شكل غليسيريد .

يمكن مثلاً معاملة الشحوم الحيوانية مع دهون مؤلفة من غليسيريد ثلاثي حمض الزبدة أو غليسيريد ثلاثي حمض الكابريك وبهذه الطريقة يكتسب الشحم مقداراً من الأحماض الدهنية الطيارة، ويشبه في ذلك الزبدة، ومن الصعب كشف الغش عن طريق إضافة الشحوم المعاملة بهذه الطريقة للزبدة. إن الرقم الطبيعي لأحاديات الغليسيريد في الزبدة هو 0.1 – 0.3 % ويصل هذا الرقم إلى أكثر من 1 % في الدهون المعاملة بهذه الطريقة .ويمكن استخدام كشف الستيرولات النباتية للكشف عن استخدام الدهن النباتي في عملية نقل الأسترة، حيث يحوي الدهن النباتي (ستيغماستيرول stigmastérol، و سيتوستيرول sitostérol، وكامب ستيرول camp stérol ..) وهي مختلفة عن الستيرولات الموجودة في الدهن الحيواني، يمكن إجراء هذا الاختبار باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية .

3 – 4 – التحلل الدهني و التزنخ :

ا – الظاهرة :

تسبب عملية تحلل الغلسيريدات الثلاثية وتحرر الأحماض الدهنية عيوباً خطيرة في الحليب ومشتقاته وفي الزبدة خاصة وتتم هذه الظاهرة بفعل أنزيمي .يكون التحلل الدهني ضعيفاً ، في الشروط الطبيعية، حيث تعمل الأحماض المنحلة المتحررة على إيقاف التحلل الأنزيمي . ولكن عيوب هذه الظاهرة تظهر بسرعة، حيث تكفي كمية بسيطة من حمض الزبدة لظهور رائحة التزنخ . إن آلية هذه الظاهرة هي دون شك أكثر تعقيداً من حلمهة الغلسيريدات، حيث إن الغليسيرول والأحماض الدهنية الحرة تتعرض لتغيرات داخلية . يشارك في هذه الظاهرة نوعان من الأنزيمات المحللة للدهون :

الليباز الموجود في الحليب بشكل طبيعي والأنزيمات المحللة للدهون المفرزة في الحليب من قبل البكتريا . من الصعب التمييز بين فعل هذه الأنزيمات، وإنما يعتقد بأن الأنزيمات البكتيرية أشد تأثيراً من ليباز الحليب الطبيعي .

ب – نشاط الأنزيمات المحللة للدهون ونتائجها :

يلاحظ نشاط الأنزيمات المحللة للدهون في الحليب الطبيعي حتى على درجات منخفضة (صفر)، وعلى العكس يتم القضاء على هذا الأنزيم بالبسترة، بينما تقاوم الأنزيمات الميكروبية درجات الحرارة المرتفعة نسبياً، فقد لوحظ إن تزنخ الزبدة المصنوعة من قشدة مبسترة ومحفوظة في البراد يتم بصعوبة، بينما تتزنخ زبدة المزرعة المصنوعة من قشدة خام بسهولة .

يكون النشاط الأنزيمي المحلل للدهون محدوداً في الحليب نظراً للدور الذي يقوم به غلاف الحبيبة الدهنية في حماية الدهن من التحلل، وإن المعاملات التي تؤدي إلى هدم هذا الغلاف (التجنيس، التبدل المفاجئ لدرجات حرارة الحليب المتكرر) يؤدي إلى تنشيط وزيادة النشاط الأنزيمي .

إن تحريك الحليب يؤدي إلى تنشيط عمل الليباز، ولهذا فمن الضروري أخذ الإحتياطات اللازمة كافة التي تقلل من تحريك الحليب بهدف تقليل النشاط الأنزيمي وإعاقة التحلل .

ومن المفيد تزويد مصانع الألبان بحليب أو بقشدة يملكان رقم حموضة منخفض، وعند استخدام هذه المواد في صناعة الزبدة خاصة، ويجب إن يتم نقلها للمعمل وحفظها بشكل صحيح .

ولسوء الحظ هناك تضاد بين نوعي العيوب التي تحدث للدهن وهما العيوب الأنزيمية (التزنخ) والعيوب الكيميائية (الأكسدة)، حيث تعمل الحموضة، الأكسجين المنحل، المعادن كالنحاس والحديد على تثبيط التحلل الأنزيمي، بينما تعمل هذه العوامل على تنشيط الأكسدة .

تؤدي عملية التحلل الدهني إلى تحرير الأحماض الدسمة وبالتالي إلى خفض التوتر السطحي مما يزيد من قابلية تشكل الرغوة، وهذا يشكل عقبة فيوجه صناعة الزبدة بطريقة الخضاض .

تعد عملية التحلل الدهني طبيعية في صناعة الجبن الخاضع لعملية الإنضاج، وهي تجري بفعل أنزيمات من أصل ميكروبي وفطري وتؤدي إلى إنتاج الطعم والرائحة الخاصة بالجبن .وترتفع نسبة الأحماض الدهنية الحرة الطبيعية الموجودة في دهن الحليب والمقدرة ب 0.5 % لتصل إلى 6% في جبن الكاممبرت (camemert) (يستخدم في إنضاج هذا الجبن فطور تنمو على السطح)، بينما ترتفع قليلا في الأجبان غير الحاوية فطوراً مثل saint–Paulin وغروبير gruyère، ويتم عادة تحرير الأحماض الدهنية غير المشبعة .

يقاس النشاط الأنزيمي المحلل لدهون عادة بمعايرة حمضية، ويعبر معامل الحموضة عن عدد مليلترات القلوي النظامي اللازم لمعادلة 100 غ من الدهن . وتكون القيمة الطبيعية لهذا المعامل في الحليب الطبيعي مساوية 0.5، ويلاحظ الطعم المتزنخ للحليب عندما يزيد هذا المعامل على 1.5 . إن لطريقة استخلاص

الدهن تأثيراً في قيمة هذا المعامل ولهذا يجب ذكر طريقة الأستخلاص عند إعطاء القيمة .

ج –عوامل تتعلق بالحيوان : تختلف شدة التزنخ من حليب لآخر حيث إن الحليب الناتج عن أبقار مختلفة والمحفوظ في الشروط نفسها له قابلية مختلفة للتزنخ .يتعلق هذا الموضوع بعوامل وراثية، ولقد وجد أن هناك علاقة بين الإنتاج الضعيف للحليب وزيادة التحلل الدهني . ولم تلاحظ فروق كبيرة في قابلية التزنخ بين الحليب الناتج عن عروق مختلفة للأبقار .

كما وجد إن حساسية الحليب للتحلل الدهني تزداد في نهاية مرحلة الحلابة . كما تبين إن لنوع العليقة تأثيراً في تطور التزنخ في الحليب . فقد لوحظ إن إعطاء الحيوان عليقه جيدة حاوية كمية جيدة من الطاقة يقلل من هذه الظاهرة. كما إن لمحتوى العليقة من الدهون علاقة بتطور التزنخ ، فقد وجد إن زيادة محتوى العليقة من الأحماض الدهنية غير المشبعة، كما هو الحال في الليبيدات النباتية للأعلاف الخضراء يقلل من هذه الظاهرة، بينما طبيعة الغذاء في الشتاء والحاوي أحماضاً دهنية مشبعة تزيد من ظاهرة التزنخ .

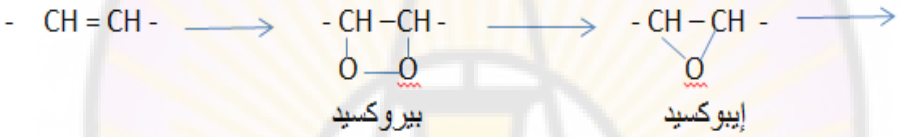
3 – 5 – أكسدة دهن الحليب والظواهر المتعلقة بها :

تحدث أكسدة دهن الحليب بشكل رئيس بفعل عوامل كيميائية، ومع ذلك فيمكن لبعض الأنزيمات المحللة للبروتين إن تتدخل فيها أيضاً . نظراً للخطورة التي تسببها هذه الظاهرة فقد نالت حظاً كبيراً من الدراسة والبحث العلمي، وكانت معظم هذه الأبحاث تتناول أكسدة الزبدة المخزنة في البراد . ولم يتمكن الباحثون حتى الأن من تحديد مواصفات ما يسمى بالطعم المؤكسد . ولقد استخدمت عدة معأيير أو تعابير لوصف حالة الأكسدة، كما إن هناك تفاعلات كيميائية بدأ التعرف عليها، ولكن لم يتم بعد ربط هذه المعايير بشكل جيد مع العيوب التي تحدث للدهن، ومن أهم المعايير المستخدمة الطعم الزيتي – طعم الكرتون – الطعم المعدني – الطعم الشحمي، وهي

تتناسب تقريباً مع شدة الأكسدة للدهن، أما الطعم السمكي فهو يتعلق بظاهرة خاصة . إن هذه العيوب لا تنتج بسبب تغيرات بسيطة تحدث للدهن فقط، وإنما هناك مركبات غير دهنية تتدخل في الموضوع أيضاً .

ا – أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة :

وهو يشكل التفاعل الرئيسي ويتم على مرحلتين، يتم في المرحلة الأولى تثبيت ذرة من الأكسجين على الرابطة المزدوجة غير المشبعة ويتشكل البيروكسيد الذي يتفكك ليعطي أيبوكسيداً وتحرر الأكسجين، وفي المرحلة الثانية ينقسم إلى جزيئات أصغر هي ألدهيدات وكيتونات .



CHO – CH2 – CHO Aldéhyde malonique ألدهيد مالونيك

CH2 – CH – CHO 2PIHYDRINE أبيهيدرين

O

والتفاعل الأكثر أهمية هو تشكل الهيدروبيروكسيدات خارج الرابطة المزدوجة، ولقد تم عزل بعض المركبات التي تحمل الصيغة التالية ومعرفتها .

- CHC-CH = CH –
O – OH

هذا التفاعل هو أكسدة ذاتية، يتم في المرحلة الأولى للتفاعل تشكل جذر حر عن طريق تحرر ذرة هيدروجين من مجموعة الميثيلين المجاورة لرابطة مزدوجة – CH* –CH = CH – . يثبت هذا الجذر ذرتين من الأكسجين ثم يتفاعل مع جزيئة أخرى من الحمض غير المشبع لإنتاج الهيدروبيروكسيد وجذر حر جديد يستطيع متابعة التفاعل المتسلسل. ويتشكل فيما بعد مركبات تملك المجموعة

الكربونيلية في الموقع ألفا وبيتا بالنسبة للرابطة المزدوجة – CH = CH – CO –، تسبب المركبات الكيتونية والألدهيدية المتشكلة ظهور الطعم الزيتي، ويعد الاكرولين أبسط مركبات هذه السلسلة وصيغته $CH_2 - =CH - CHO$.

تزداد سرعة الأكسدة بزيادة عدد الروابط المزدوجة، وهناك علاقة بين شدة الأكسدة ومحتوى الدهن من الأحماض الدهنية غير المشبعة الحاوية 18 ذرة كربوناً . خاصة عند وجود أكثر من رابطة غير مشبعة في السلسلة .

تتأكسد الأحماض الدهنية غير المشبعة المكونة لليسيثين في الحليب بسرعة أكبر من أكسدة هذه الأحماض المكونة للغليسيريدات الآخرى، ويحتمل إن تبدأ الأكسدة في الطبقة الفاصلة بين الدهن والماء .

تتم الأكسدة على مرحلتين :

1 – مرحلة كمون : يكون امتصاص الأكسجين بطيئاً ومحدوداً في هذه المرحلة ولا تظهر عيوب في الطعم .وتختلف مدة هذه المرحلة حسب تركيب الأحماض الدهنية غير المشبعة وحسب عدة عوامل أخرى .

2– مرحلة الأكسدة النشطة : وتحدث عندما يصل كمون الأكسدة والإرجاع إلى مستوى عالٍ.

ب – الطعم السمكي :

هو أحد العيوب الهامة التي تحدث للدهن، ويعزى إلى أكسدة الكولين الذي يدخل في تركيب الليسيثين . يتفكك الكولين إلى غليكول وثلاثي فينيل أمين،المركب الذي نجده عادة في المحلول الملحي للأسماك .كما يعتقد بعض الباحثين إن أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة في الليسيثين أو في دهن الحليب مسؤولة أيضاً عن هذا الطعم .

يلاحظ هذا العيب في الزبدة وفي الحليب المجفف خاصة.

يظهر الطعم السمكي عند تغذية الحيوانات بكمية كبيرة بأغذية تحتوي على البيتائين bétaine الموجود في الشوندر وفي بعض أنواع الكسب.

يسلك البيتائين3 (CH3)– N – CH2–COOH سلوك الكولين فهو ينتشر في الحليب، لهذا يجب عدم إعطاء العلف قبل الحلابة مباشرة .

ج – تفاعلات الأكسدة المرافقة :

لقد تعرضنا إلى أهم تفاعلات الأكسدة التي تحدث لدهن الحليب، ولكن هناك بعض تفاعلات الأكسدة الآخرى وتعد مسؤولة عن بعض العيوب في الحليب، حيث يكتسب الحليب منزوع الدسم المعرض للضوء طعماً يشبه الطعم المؤكسد ويطلق عليه بعضهم (طعم الكرتون). يحتوي الحليب منزوع الدسم طبعاً على الفوسفوليبيدات التي يمكن أن تتأكسد، ويعتقد بعضهم إن للمواد الآزوتية دوراً في حدوث هذا العيب . كما يعتقد إن هناك مركبين مسؤولين عن هذا العيب على الأقل .

د – قابلية الدهن للأكسدة :

تختلف الدهون في قابليتها للأكسدة فالدهون الناتجة عن حيوانات مختلفة، والمحفوظة ضمن الشروط نفسها لا تتأكسد بالسرعة نفسها. ويصعب أحياناً تفسير هذه الظاهرة . ومن أهم العوامل المؤثرة في الأكسدة ما يلي :

1 – دورة الحلابة : تكون حساسية الدهن للأكسدة كبيرة في بداية دورة الحلابة مع إن الثوابت الكيميائية للدهن (رقم الحموضة،ريتشارت ميسل، الرقم اليودي) تكون أقل .

2 – التأثيرات الفصلية: وهي تعود إلى تأثير الحرارة وتأثير التغذية أيضاً .

3 – تأثير التغذية: لنوع الغذاء تأثير ملحوظ في قابلية الدهن للأكسدة، ويصعب تفسيره أحياناً نظراً للنتائج المتناقضة التي نحصل عليها. ويتجلى تأثير التغذية في مايلي :

ا – تأثير في نسبة الأحماض غير المشبعة القابلة للأكسدة : حيث تؤدي بعض الأغذية (فول الصويا، والاعلاف الخضراء) إلى زيادة قيمة الأحماض متعددة عدم الإشباع .

2 – تأثير في قيمة الأجسام المرجعة التي تعيق عملية الأكسدة

يعد حليب الشتاء بشكل عام أكثر أنواع الحليب حساسية للأكسدة على الرغم من انخفاض نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة فيه. في هذه الحالة، ربما يكون العامل الثاني هو الأكثر أهمية، يلاحظ في بعض البلدان إن أكسدة الزبدة تكون أسهل في الصيف، وهنا يعتقد إن العامل الأول أهم من الثاني، وهناك عوامل أخرى سنشير لها فيما بعد .

هـ – تقدير درجة الأكسدة : هناك عدة تفاعلات تسمح بتقدير المركبات المسببة لظاهرة الأكسدة .

ا – تقدير البيرو كسيدات :

– يعبر عن رقم البيروكسيد للدهن بالميللي مكافئ أكسجين ممتص في 1000 غ دهن، ويقدر بمعايرة كمية اليود المتحرر في يود البوتاسيوم، ويمكن ملاحظة الطعم المؤكسد في الدهن عند وصول هذا الرقم إلى 0.3 فما فوق .

– إنقلاب ملح الحديد إلى ملح الحديدي، الذي يقدر بسلفوسيإنور الأمونيوم، وهذه الطريقة أكثر حساسية لمتابعة الأكسدة من سابقتها .

ب – تقدير المجموعات الألدهيدية والكيتونية :

– التفاعل مع حمض الباربيتيوريك acide Thio barbiturique (اختبار T. b.A)

– التفاعل مع 2 –4 ثنائي فينيل هيد رازين (D.P.N.H)، لا تسمح هذه الطرق بكشف عيوب الطعم قبل ظهورها بشكل واضح في الدهن .

3 – 6 – العوامل المساعدة على الأكسدة :

1 – تأثير أشعة الشمس بسبب تأثير الأشعة فوق البنفسجية في تنشيط عملية الأكسدة، ولذا يجب أخذ هذه الناحية بالحسبان عند تعبئة الحليب ومنتجاته، ويوصى بتعبئة الحليب ضمن أوعية معتمة .

2 –المعادن الثقيلة : تساعد المعادن الثقيلة على الأكسدة، ويعد النحاس أكثر هذه المعادن تأثيراً، أما الحديد فهو أقل فعالية، القصدير والالمنيوم عديما التأثير، لذا يوصى باستخدام أوعية من الحديد أو النحاس المطلية بالقصدير .

3 – رقم الحموضة: لرقم الحموضة تأثير هام في حالة القشدة والزبدة، حيث تعمل الحموضة الناتجة عن التحلل الدهني أو عن التخمر اللبني على تشجيع الأكسدة. وتكون الزبدة الناتجة من قشدة حامضة أكثر حساسية للأكسدة من زبدة ناتجة عن قشدة معتدلة أو من قشدة عودلت حموضتها. حيث يكون رقم ال pH في الزبدة الناتجة عن قشدة حامضية بحدود 5 وهي تتأكسد بسرعة ولا يمكن حفظها لوقت طويل .

4– أكسجين الهواء المنحل: تساعد العوامل التي تشجع على زيادة انحلال الأكسجين في تنشيط الأكسدة، فيتأكسد حليب الشتاء بسرعة أكبر من حليب الصيف

5 –ملح الطعام : يساعد الملح على زيادة الأكسدة، وفي الزبدة المملحة الناتجة عن قشدة حامضية خاصة.

6– الماء: يؤثر الماء في الأكسدة، فتتأكسد الزبدة بسرعة أكبر من الدهن اللامائي للحليب .

3 – 7 – الظروف المعاكسة للأكسدة :

ا – المرجعات ومضادات الأكسجين :

يحتوي الحليب على مواد مرجعة تتأكسد على كمون أكسدة وإرجاع أقل من كمون الأكسدة والإرجاع اللازم لتثبيت الأكسجين النشيط على الأحماض الدهنية غير المشبعة، لذا تؤدي هذه المواد دوراً مضاداً للأكسجين وتحمي الدهن من الأكسدة لأنها تتأكسد قبله .

يحوي الحليب بعض الأنزيمات المرجعة (ريدكتاز) كما يحوي بعض المواد (حمض الأسكوربيك ، فلافين ، توكوفيرول) وهي فيتامينات، تقوم هذه المواد بحماية الدهن من الأكسدة حتى كمون معين من الأكسدة والإرجاع،حيث يبدأ بعدها الدهن بالتأكسد .

تتم دراسة المستوى الحرج لكمون الأكسدة والإرجاع في الحليب بدراسة أكسدة حمض الأسكوربيك، ويتبين إن عيب الطعم المتأكسد يظهر في الحليب عند أكسدة 40% من

هذا الحمض الموجودة في الحليب، شريطة إن تتم الأكسدة بصورة طبيعية، أما إذا تمت الأكسدة عن طريق إضافة مادة مؤكسدة للحليب كالماء الأكسجيني مثلاً، فلا يظهر هذا العيب حتى أكسدة 70% من هذا الحمض .

لقد استخدمت بعض الدول إضافة حمض الأسكوربيك لإطالة مدة حفظ الأغذية، ولحماية الدهن من الأكسدة . كما حاول بعضهم تحسين حفظ الزبدة والدهون الغذائية الآخرى عن طريق إضافة مضادات الأكسجين، وتم استخدام عدة مواد مرجعة لهذا الغرض، وخاصة المواد الفينولية الحاوية مجموعة هيدروكسيل في وضع أورثو مثل غالات البروبيل ، les gallate de propyle وغالات الأكتيل les gallate d'octyle وغالات الدوديسيس les gallate de dodécyce وثنائي البيوتيل ثلاثي باراكريزول di butyle tertiaire paracrésle (B H T)، تضاف هذه المواد للزبدة المعدة للصناعة والتي تعبأ في عبوات كبيرة (أكبر من 1 كغ). كما استخدمت طريقة تعبئة الحليب المجفف كامل الدسم في جو من الغاز الخامل لوقايته من الأكسدة .

ب – ظروف مرجعة :

وهي تتجلى في ظهور مواد مرجعة ناتجة عن تسخين الحليب أو عن تكاثر البكتيريا أو عن بعض أنواع تحلل البروتينات المحدودة .

أ – إن تسخين الحليب لدرجة أعلى من 80 مْ يزيد من مقاومته للأكسدة نظراً لتشكل نظام إرجاع جديد نتيجة تهدم بعض الأجزاء البروتينية وبيتا لاكتوغلوبيولين خاصة، حيث تتشكل مواد تملك مجموعة الثيول التي تسلك سلوكاً مضاداً للأكسجين لأنها تتهدم بسهولة، كما إنها تعيد نشاط مضادات الأكسجين المهدَّمة .

من طرف آخر فإن ظهور هذه المواد يكسبه الطعم الشائط، وهذا يحد من استخدام تسخين الحليب بغرض تحسين مقاومته للأكسدة .

ب – يؤدي تكاثر البكتيريا إلى إعاقة الأكسدة نظراً لامتصاص هذه البكتريا للأكسجين المنحل في الوسط، والذي يعد ضرورياً لنموها، مما يؤدي لخفض كمون الأكسدة والإرجاع .

من ناحية أخرى تملك بعض البكتيريا قدرة إرجاعيه عالية كبكتيريا الكوليفورم التي توجد في الحليب المنتج في شروط سيئة . ولذا فهي تعيق أكسدة الدهن، ويبدو واضحاً إن نمو هذه البكتيريا لا يمكن عده حلاً لإعاقة الأكسدة .

تحافظ البكتيريا المنتجة لحمض اللبن، في فترة نشاطها، على كمون أكسدة وإرجاع غير مناسب لحدوث أكسدة الدهن في القشدة والزبدة، لذا يجب تجنب إنتاج حموضة زائدة وسريعة في هذه المواد لأنه تعيق نمو البكتيريا وبالتالي تشجع الأكسدة .

ج – تعيق بعض نواتج تحلل البروتينات الجزئي في الحليب الأكسدة أو يؤخرها، نظراً لتشكل مركبات جديدة لها صفة إرجاعية، ويقترح بعضهم إن السبب في ذلك هو زيادة المجموعات الحرة النشطة (NH_2، COOH ، SH) التي تستطيع تشكيل معقد مع النحاس الذي يعد عاملا مساعداً في الأكسدة .

أُقترح استخدام بعض أنزيمات البنكرياس لحماية مشتقات الحليب على نطاق صناعي، وهي طريقة اقتصادية، يضاف الأنزيم للحليب قبل البسترة البطيئة بقليل، وقبل البسترة السريعة على درجات حرارة عالية بحوالي 1 – 2 ساعة . يتخرب الأنزيم في نهاية عملية البسترة، ولا يحدث تغير كبير في بروتينات الحليب . تستخدم هذه الطريقة في أمريكا .

ج –عدم ثبات البير وكسيدات :

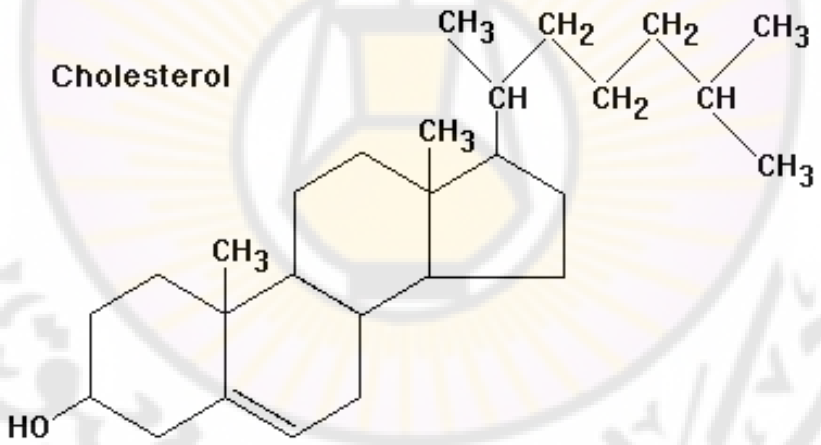
تتفكك البيرو كسيدات المتشكلة في مشتقات الحليب الدهنية بعد تشكلها، تحت تأثير بعض الظروف، وهذا ما يحصل في النواتج المتزنخة الحاوية أحماضاً دهنية حرة، ويبدو إن هناك تضاداً بين نوعي العيوب هذه .

3 -8 -المواد المرتبطة بالدهون :

ا -الستيرولات LES STEROLS :

يحوي دهن الحليب كبقية الدهون الحيوانية نسبة ضئيلة من الكوليستيرول، ومواد شبيهة يطلق على مجموعها اسم الستيرولات .

تتميز الستيرولات باحتوائها على نواة، تتألف من عدة حلقات مغلقة، وتحمل وظيفة كحولية . يرتبط بالنواة مجموعات إضافية مختلفة مما يكسبها صفات حيوية مختلفة، فهي توجد في بعض المواد الحيوية الهامة كأحماض الصفراء، الهرمونات الجنسية ....شكل (3 -4) .



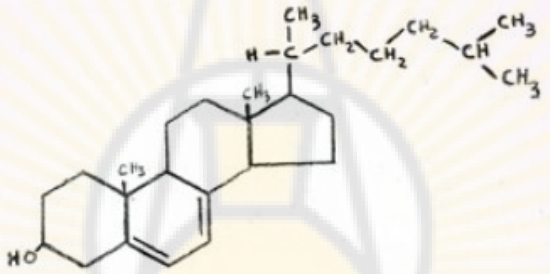
شكل 3-4 : الكوليستيرول

يحوي دهن حليب الأبقار الكوليستيرول بنسبة 0.3 % وهذا يعادل 0.1 غ في لتر حليب وهو يشكل القسم الأعظم من المواد الدهنية غير المتصبنة، ويحوي حليب المرأة ضعف هذه النسبة (0.2 غ / لتر) . إن تغذية الأبقار الحلوب بغذاء فقير بالبروتين يؤدي إلى زيادة محتوى الحليب من الكوليستيرول .

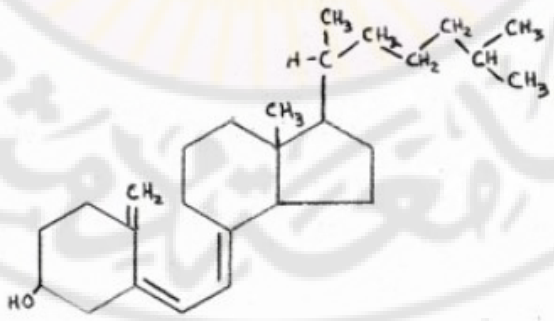
ترتبط الستيرولات بنسبة قليلة باللسيثين، الذي يؤدي دوراً هاماً في استحلاب الدهن. ويزيد هذا الارتباط من ثبات المستحلب الدهني، كما تعيق الستيرولات عمل الأنزيمات المحللة للدهن .

تعد بعض الستيرولات طلائع لفيتامينات D، ويحدث التحول نتيجة لفعل الأشعة فوق البنفسجية، حيث يكتسب الحليب المعرض للأشعة خواص مميزة مضادة للكساح .شكل(3 –5) .

التركيب الكيميائي للكوليستيرول

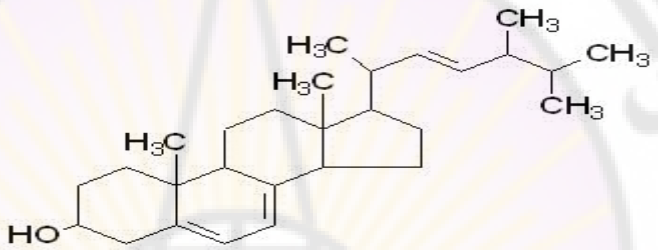


7 دي هايدرو كوليستيرول

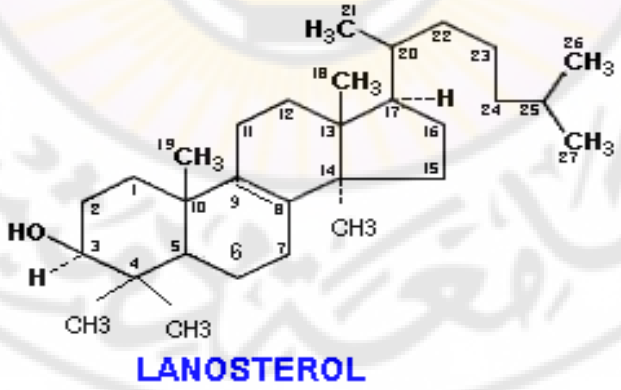


شكل 3 –5 :7 – ديهايدرو كوليسترول وفيتامين D

بما أن الكوليستيرول لا يتحول لفيتامين D فهو يحوي على ستيرولات أخرى كالديهايدرو كوليستيرول Déhydrocholesterol وربما الارغوستيرول Ergostérol . يحدث التنشيط بفتح الحلقة بين الكربون 9 – 10 للنواة الستيرولية . شكل (3–6) ، وقد وجد إن الحليب يحوي على اللانوستيرول Lanostérol أيضاً ، شكل 3–7) ..



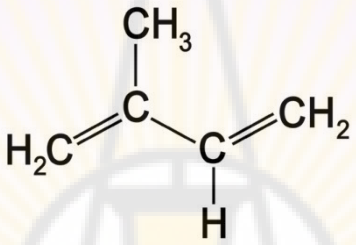
شكل 3–6 الارغوستيرول



شكل 3–7 : اللانوستيرول

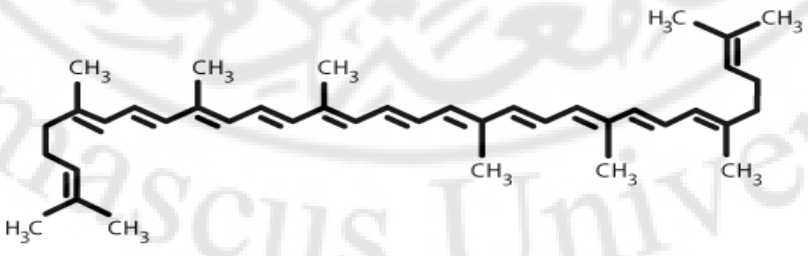
ب – الكاروتينوئيدات Les caroténoïdes

الكاروتينوئيدات هي مواد ذائبة في الدهون، ذات لون أصفر أو أحمر، وهي متوفرة في المملكة النباتية . تتميز صيغتها الكيميائية باحتوائها وحدة الايزوبرين (Isoprène) المكونة من هيدروكربونات والتي تملك عدة روابط مزدوجة (غير مشبعة) شكل (3 –8).

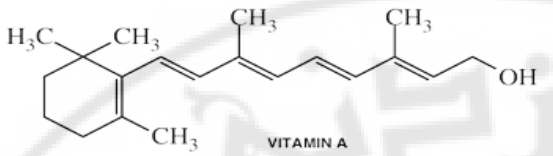


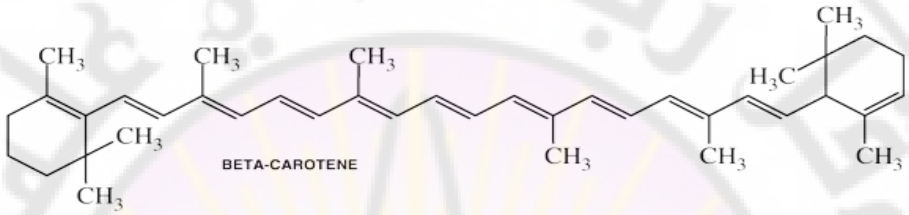
شكل 3 –8 : وجدة الايزوبرين

يحوي الحليب بشكل رئيس مماكبات الكاروتين ألفا وبيتا (α و β) وفيتامين A الذي يشتق من بيتا كاروتين، وقليلا من الزانثوفيل Xanthophylle والسكالين Squalène والليكوبين Lycopène . يمكن الحصول على صيغة الكاروتين من الليكوبين، المادة الملونة للبندورة، عن طريق دوران الطرفين وعمل حلقة (شكل 3– 9).

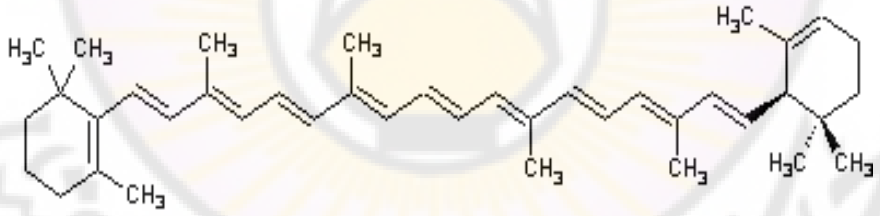


الليكوبين

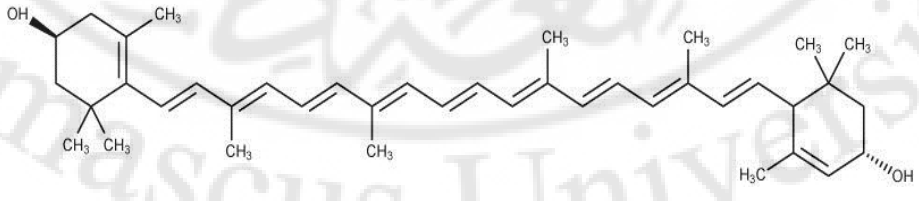




فيتامين A وبيتا كاروتين

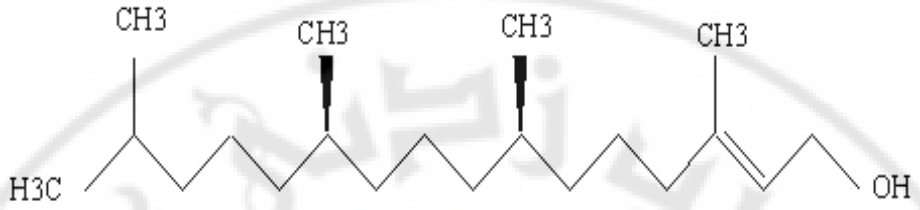


كاروتين ألفا

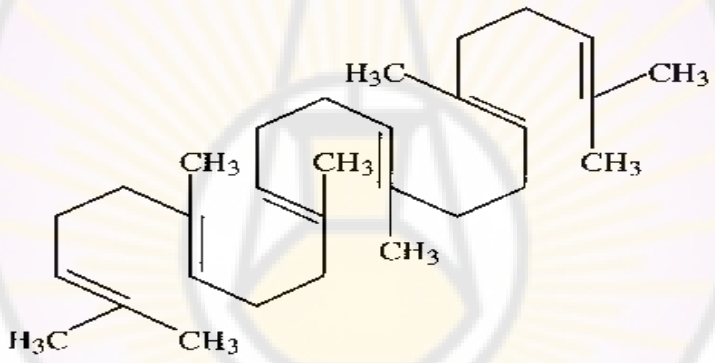


الزانثوفيل

الكلوروفيل



الفايتول



سكالين SQUALENE

شكل 3 –9 : بعض كاروتوئيدات الحليب

يمكن للكاروتينات أن ترتبط ببروتينات الحليب وتشكل ليبيدات بروتينية (Lipoprotéines). يلون الكاروتين دهن الحليب باللون الأصفر، وبما أنه يحتوي على كثير من الروابط غير المشبعة، فهو سهل التأكسد. وعندما يتأكسد يصبح الكاروتين عديم اللون، وهذه صفة تميز الدهن المؤكسد لحليب الأبقار.

يعد الكاروتين طليعة فيتامين A، ويعطي كاروتين بيتا نظرياً جزيئين من فيتامين A أما المماكب ألفا فهو يعطي جزيئاً واحداً فقط، بسبب التغير البسيط في الصيغة (وضع الرابطة المضاعفة) .

لا يحتوي حليب الماعز، حليب الأرانب ولا حليب الجاموس على كاروتين بيتا، بينما يحتوي لبأ الماعز على هذه المادة، أما حليب الإنسان فهو يحتوي كمية مماثلة لحليب الأبقار.

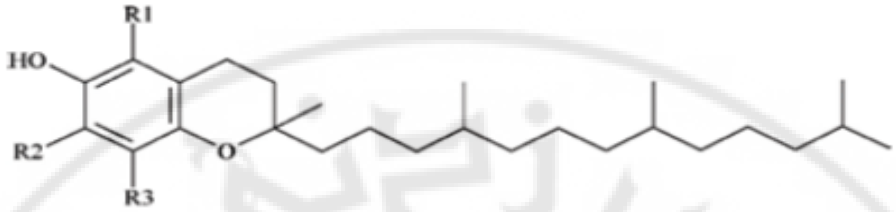
تعتمد كمية الكاروتين الموجودة في الحليب على طبيعة الغذاء، ولهذا فهنالك اختلاف كبير في محتوى الحليب من هذه المادة باختلاف فصول السنة، فهو قليل في الشتاء نظراً لقلة الأعشاب الخضراء. ويحتوي الحليب وسطياً على 0.5 – 1 مغ / 100 غ دهن حليب .

تضاف الكاروتينات إلى زبدة الشتاء وإلى الجبن لاعطائها لوناً مناسباً . ويستخدم لهذا الغرض البكسين (bixa Orellana) الناتج عن شجر الروكو (Rocou).

ج – التوكوفيرولات Tocophérols

تشبه في تركيبها الكاروتينات ، وتحمل وظيفة فينولية تشكل عن طريقها أسترات . المماكب ألفا للتوكوفيرولات هو فيتامين E . ترتبط مع الفيتول phytol مكون اليخضور ويتم اصطناعها إنطلاقاً منه .

تؤدي هذه المواد دوراً مضاداً للأكسدة كما أسلفنا ، فهي تحمي الدهن والكاروتينات من الأكسدة حتى تمام اختفائها، وهي مواد حساسة للأشعة فوق البنفسجية ، وتقاوم التسخين بغياب الأكسجين. يتبدل محتوى الحليب من هذه المواد من 0.2 – 1.2 مغ / لتر . في حليب الأبقار، ويحتوي حليب الإنسان على كمية أكبر تقدر ب 5 – 35 مغ / لتر . (شكل 3 –10) .

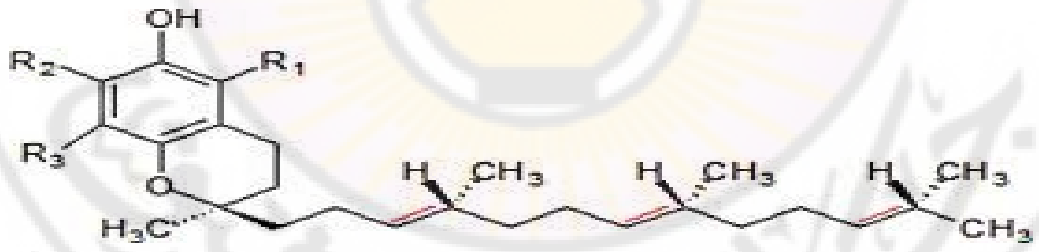


$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = CH_3$ = α- tocopherol

$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = H$ = β- tocopherol

$R_1 = H$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = CH_3$ = γ- tocopherol

التوكوفيرولات



فيتامين E

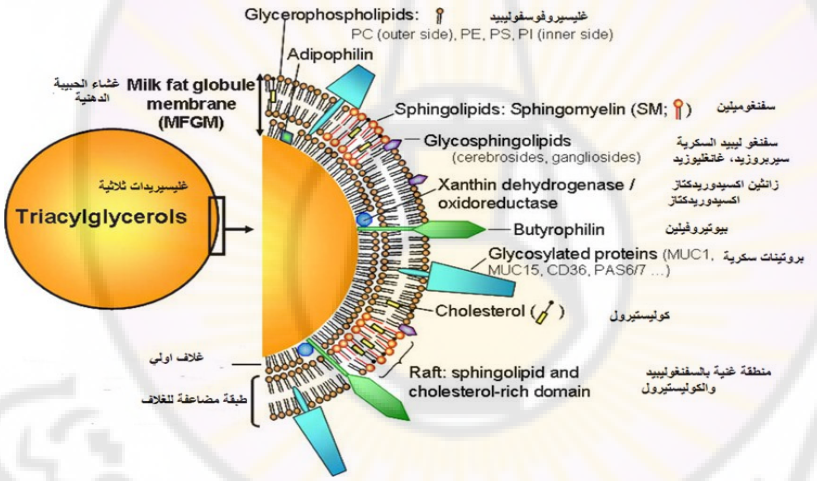
شكل 3 –10 : توكوفيرولات الحليب

3 – 9 – الحبيبات الدهنية :

ا- الأبعاد : تتوزع الحبيبات الدهنية في الحليب على شكل كريات ترى بالمجهر العادي وهي تتجمع على شكل عناقيد، تتبدل أقطارها حسب النوع، فحبيبات

الدهن في حليب الماعز أصغر منها في حليب الأبقار . يتراوح أقطار الحبيبات من 0.1 – 20 ميكروناً وهي تتراوح في حليب الأبقار وسطياً ما بين 3 – 5 ميكرونات . إن العوامل التي تؤدي إلى زيادة محتوى الحليب من الدهن، تعمل على كبر حجم الحبيبات الدهنية أكثر من زيادة عددها . كما يقل حجم الحبيبات الدهنية بعدة عوامل أهمها التجنيس .

ب – البناء : تملك الحبيبات الدهنية بناء غير متجانس، فهي تتألف بشكل رئيس من قطرات صغيرة من الغلسيريدات الثلاثية المبلورة جزئياً على درجة الحرارة العادية محاطة بغلاف معقد التركيب شكل(3–11).



شكل 3 –11 : بناء الحبيبة الدهنية

يتم فصل غلاف الحبيبات الدهنية باستخدام الخض أو باستخدام التثفيل فوق العالي على 25 مْ وبقوة تثفيل قدرها 20000 g .

3 –10 – أغشية الحبيبات الدهنية :

ا – التركيب : تدل الدراسة التحليلية لغشاء الحبيبة الدهنية على وجود عدة عوامل أهمها :

1– الفوسفوليبيدات والكوليسترول .

2– بروتينات وخاصة التي تحتوي على كربوهيدرات .

3– الأنزيمات : يحوي غلاف الحبيبة الدهنية عدة أنزيمات أهمها الفوسفاتاز .

4– مواد مختلفة وفيتامينات ... يبين الجدول 3 –5 تركيب غشاء الحبيبة الدهنية

جدول 3 –5 : تركيب غشاء الحبيبة الدهنية

المركب	% غ / 100 غ حبيبات	% من الغلاف
بروتينات	0.9	42
فوسفوليبيدات	0.6	28
غليسريدات متعادلة	0.3	14
ماء	0.2	9
سيروبروزيد	0.08	4
كوليستيرول	0.04	2
غونغليوزيدات	0.02	1
حديد	0.3×10^{-3}	–
كاروتين + فيتامين A	0.04×10^{-3}	–
نحاس	0.01×10^{-3}	–
المجموع	حوالي 2.14 %	100

يتضح من الجدول السابق إن البروتينات تكوّن نحو نصف المكونات الرئيسة للغشاء، وتحتوي البروتينات على كمية كبيرة من حمض الغلوتاميك وحمض الإسبارتيك وحمض السياليك والتي تسبب الشحنة السالبة لغشاء الحبيبات الدهنية، مما يساعد على وجودها بشكل مستحلب في البلازما . وتشكل الفوسفوليبيدات والغليسيريدات

المتعادلة النصف الآخر تقريباً . ويوجد في هذا الجزء بعض المواد الذائبة فيه كالكوليسترول والفيتامينات ... ويتميز غشاء الحبيبات الدهنية بغناه بالأنزيمات والتي نبينها في الجدول 3 –6 .

جدول 3 – 6 : الأنزيمات الرئيسة الموجودة في غشاء الحبيبة الدهنية

اسم الأنزيم		النسبة المئوية الوسطية
زانثين أكسيداز	Xanthine oxidoreductase	075 25
كاتالاز	Catalase	20 >
فوسفاتاز قلوية	Alkaline phosphatase	60 – 35
فوسفاتاز حامضية	Acid phosphatase	5 >
ليباز	Lipase	–
بيتاغالاكتوزيداز	B –Galactosidase	
بلاسمين	Plasmin	

ب – البناء : يعتقد بعضهم بوجود الطبقة البروتينية الحاوية جزءاً كارهاً للماء ومتجهاً نحو الخارج ، وتحوي هذه الطبقة الفوسفوليبيدات والكوليسترول والكاروتينات ، وهي تغطي الحبيبات الدهنية السائلة وتمنعها من الخروج

ج – خواص مختلفة: يرتبط بغشاء الحبيبات الدهنية بعض المعادن كالموليبدين ، بالمقابل يوجد الحديد والنحاس منحلين في الحليب ويثبتان بسهولة على الغشاء ويساعدان على الأكسدة .

يلاحظ عند تكوين الحليب المجفف كامل الدسم في الماء، بأن الغشاء لا يعود إلى حالته الطبيعية تماماً، ويكون الغشاء أقل مقاومةً من الغشاء الموجود في الحليب

الطبيعي . حيث يحل البنزن نحو 80 % من الدهن في الحليب معاد التركيب ، بينما لا يحرر هذا المحل إلا جزءاً بسيطاً من دهن الحليب الطبيعي .

3 – 11 – ظاهرة التجمع – نزع الدهن :

ا – فصل الطور الكروي : تميل الحبيبات الدهنية إلى التجمع والإرتفاع إلى السطح وتشكل طبقة من القشدة نظراً لأن كثافة الحبيبات الدهنية أقل من كثافة السائل الموجودة فيه . يطلق على هذه الظاهرة اسم فصل الدهن التلقائي وتتميز عن فصل الدهن بالتثفيل ، الذي يتطلب الحصول عليه استخدام قوة ميكانيكية .

تعتمد سرعة صعود الحبيبات الدهنية إلى السطح على عدة عوامل مبينة بقانون ستوك Stokes ذي الصيغة التالية :

$$V = 2\, r^2 (dm - dl)\, g / 9 (n)$$

يبدو إن السرعة تتناسب مع نصف القطر (r) ومع فرق كثافة الوسط اللادهني (dm) وكثافة الدهن (dl)، كما تتناسب طرداً مع قوة التثفيل المستخدمة (g)، بينما تتناسب عكساً مع اللزوجة التي تعيق حركة الجزيئات (n) .

لا تتحقق هذه القاعدة عملياً، فهناك عدم توافق بين السرعة المحسوبة من القانون السابق وسرعة نزع الدهن الملاحظة.

من جهة أخرى، فإن تأثير الحرارة لا يتوافق مع ما تفترضه القاعدة السابقة فقد تنخفض اللزوجة عند ارتفاع درجة الحرارة، بينما يزداد الفرق بين dm و dl (حيث تنخفض كثافة الدهن أسرع من كثافة الوسط). من الناحية النظرية، إن ارتفاع درجة الحرارة يجب إن يرافقه زيادة سرعة نزع الدهن التلقائي، بينما يلاحظ العكس عملياً، حيث يكون نزع الدهن التلقائي عالياً على درجات حرارة منخفضة نسبياً (5 – 10) مْ .

ب – التجمع التلقائي : إن تجمع الحبيبات الدهنية على شكل عناقيد يفسر الشذوذ السابق ، فإذا أخذنا بالحسبان أبعاد التجمعات الدهنية (كتل) تصبح القاعدة السابقة

صحيحة ويمكن تحقيقها . تشجع درجة الحرارة المنخفضة (7 –8) مْ ظاهرة النزع التلقائي .

توجد عناقيد الدهن على أشكال وأبعاد غير نظامية، تحجز بداخلها كمية من البلازما . تكون هذه العناقيد كبيرة الحجم وقاسية على درجات حرارة منخفضة، وتحجز بداخلها كمية أكبر من البلازما، ويكون القسم الدهني سميكاً . أما على درجات حرارة مرتفعة فتكون العناقيد الدهنية صغيرة ومتماسكة .

تختفي ظاهرة التجمع تدريجياً عند تسخين الحليب لدرجة حرارة أعلى من 60 مْ، حيث تتهدم البروتينات الذائبة تدريجياً على درجات الحرارة هذه ،ويبين الجدول (3 – 7) العلاقة بين قوة تجمع الدهن وتهدم البروتينات الذائبة بتأثير الحرارة .تُدمص المادة اللاحمة على سطح الحبيبات الدهنية نصف الصلبة ولا تدمص على سطح الدهن السائل . لذا فإن تجمع الحبيبات الدهني لا يحدث على درجات حرارة عالية .

لدرجة الحموضة تأثير في ظاهرة التجمع ، فعند انخفاض ال pH تنخفض الشحنة الكهربائية السالبة للبروتينات الداخلة في تركيب الحبيبات الدهنية ، مما يؤدي إلى زيادة التجمع .

جدول 3 – 7 : تشكل القشدة على درجات حرارة مختلفة

درجة المعاملة الحرارية	سماكة طبقة القشدة مم	% من البروتينات الذائبة المهدمة
حليب خام (4 ساعة ، 15 مْ	14.3	–
حليب مسخن 30 دقيقة 57 مْ	14	2.7
61.5	13.3	7.4
65	5.3	15.6
70	2	33.4
80	2	99.1

تسبب ظاهرة التجمع التلقائي ما يلي:

1 – نزعاً سريعاً للدهن، وتشكل حبيبات من الزبدة في منتجات الحليب .

2 – زيادة لزوجة القشدة وتشكل طبقة قشدة صلبة في زجاجات الحليب .

3 – عند ارتجاج الحليب تساعد هذه الظاهرة على فصل الدهن

4 – تكون هذه الظاهرة مرغوب فيها عند خفق القشدة وتجميد المثلجات اللبنية لاعطائها القوام والثبات المطلوب .

5 – نقص مساحة السطح الكلي الناتج للدهن ، مما يؤدي لنقل قسم من المواد الموجودة في غشاء الحبيبات الدهنية (فوسفوليبيدات ، غليكوبروتين، زانثين أكسيداز)إلى بلازما الحليب .

تتكتل الحبيبات الدهنية في الحليب عند وجود نسبة من الدهن على شكل صلب، أما إذا كان أغلب الدهن على شكل صلب فلا يحدث التكتل ، حيث يمكن للجزيئات إن تتجمع ولكنها لا تتكتل .

يؤدي تحريك القشدة الحاويةعلى نسبة من الدهن الصلب إلى تكتل سريع للدهن، أما عند وجود كل الدهن على شكل صلب أو كله على شكل سائل فلا يحدث أي تبدل في الدهن .هناك عدة عوامل مؤثرة في تكتل الدهن أهمها :

1 – التحريك :

إن لسرعة التحريك دوراً هاماً في التكتل، حيث تزداد سرعة التكتل بزيادة سرعة التحريك، (عند وجود قسماً من الدهن على شكل صلب) . أما التحريك البطيء فيعزز من ثبات الحبيبات الدهنية .

2 – الحرارة :

تؤثر الحرارة في نسبة الدهن الصلب، وبالتالي في التكتل الجزئي، فقد نحتاج أحياناً إلى التبريد لدرجات حرارة منخفضة جداً للحصول على الدهن الصلب، وربما يؤدي هذا إلى تشجيع التكتل الناتج عن التبدل الحاصل لغشاء الحبيبات الدهنية بالتبريد .

عندما يكون الدهن سائلا (على درجات حرارة مرتفعة) يحصل التكتل بنسبة كبيرة في الدهن في أثناء التحريك، وهذا ما يحصل في بعض نماذج المبادلات الحرارية المستخدمة في تسخين القشدة .

3 – محتوى الدهن :

تزداد نسبة التكتل بزيادة نسبة الدهن في أثناء التحريك، حيث يكون الضغط الناتج عن تقابل الحبيبات الدهنية كبيراً عندما يكون محتوى الدهن مرتفعاً .

4 – التجميد :

يسبب تجمد القشدة تكتلا جزئياً هاماً ، حيث يتهدم غلاف الحبيبات الدهنية بسبب بلورات الثلج المتشكلة .

5 – سطح طبقة غلاف الحبيبات الدهنية :

تؤثر خواص سطح الطبقة بشكل لا بأس به في التكتل، حيث يؤثر تركيب سطح الطبقة في الضغط الحاصل بين السطوح، كما يؤثر في قوى الجذب، وهذا يؤثر في التكتل، كما إن التغيرات التي تحصل في غلاف الحبيبات الدهنية تجعلها أقل استقراراً، من جهة أخرى ، فإن الهدم الحاصل للفوسفوليبيدات الداخلة بتركيب الغلاف، عن طريق إضافة أنزيمات أو بتأثير الأنزيمات البكتيرية يؤدي إلى التكتل .

6 – حجم الحبيبات :

الحجم الصغير للحبيبات يحسن من ثبات الدهن ضد التكتل، ولهذا فإن الحليب المجنس ومنتجاته تكون عالية الثبات تجاه التكتل .

ج – تأثير التجنيس في تجمع الدهن :

يسبب التجنيس تجزئة الحبيبات الدهنية إلى جزئيات صغيرة وتوزيعها بشكل جيد في الحليب، مما يفقدها القدرة على التجمع ضمن الشروط العادية .حيث تتشكل القشدة في الحليب المجانس بصورة بطيئة جداً . أما عند تجنيس القشدة بشكل منفصل، أو تجنيس حليب غني بالدهن، (نسبة الدهن أعلى من 10 %)، ثم تضاف القشدة أو الحليب المجانس الغني بنسبة الدهن لحليب فقير بالدهن ، بغية

الوصول إلى حليب يحتوي على نسبة عادية من الدهن (4 %)، يلاحظ عندئذ زيادة ظاهرة التجمع، حيث يلاحظ إن سماكة طبقة القشدة المتشكلة أكبر منها ضمن الشروط الطبيعية، وتحتوي هذه الطبقة عناقيد دهنية غير منتظمة تحجز بداخلها كمية كبيرة من البلازما .إن ظاهرة التجمع في الحليب المجانس هذه لا تحصل إلا في حالة الحليب الغني، فتعود لتتجمع بسبب قوة الجاذبية بين هذه الجزيئات .

د – نزع الدهن بقوة الطرد المركزي :

يستعاض عن قوة الجاذبية الأرضية لفصل الدهن ، بقوة الطرد المركزي ، حيث يتم فصل الدهن بصورة كاملة وسريعة ، أما فيما يتعلق بدرجة الحرارة ، فليس من الضروري العمل على درجات حرارة منخفضة (7 –8) مْ لتشكل عناقيد كبيرة من الدهن، حيث تتفرق هذه العناقيد بسبب قوة الطرد المركزي العالي والتي تؤدي لتجنيس عالٍ للدهن ، ونبحث هنا عن الشروط المثلى التي تساعد على سرعة التثقيل ، فنلاحظ إن درجة الحرارة 32 –38 مْ تحقق هذه الشروط ، لذا يسخن الحليب لهذه الدرجة قبل نزع الدهن .

الفصل الرابع

4 – غلو سيدات الحليب

يمثل اللاكتوز القسم الأكبر من غلوسيدات الحليب، كما يحوي الحليب سكريات أخرى بنسبة بسيطة، ويمكن تقسيم غلو سيدات الحليب إلى ثلاث مجموعات رئيسة نبينها في الجدول 4 –1 .

جدول 4 –1 : تركيب غلو سيدات حليب الإنسان والأبقار

غلو سيدات	حلب الإنسان غ/لتر		حليب الأبقار غ/لتر	
	لبا	حليب	لبا	حليب
لاكتوز	32	65– 60	28	50
سكريات متعددة				
– معتدلة آزوتية	32	12– 10	6.5	1
– حامضية	< 1		< 0.5	

تتغير نسبة الغلوسيدات في الحليب بحسب مرحلة الحلابة، ويتميز حليب الإنسان بمحتواه العالي من السكريات المختلفة مقارنة مع حليب الأبقار . ويحتوي حليب الأبقار وسطياً 45 – 50 غ /لتر .

يوجد اللاكتوز وبعض السكريات القليلة الآخرى في الحليب على هيئة محلول حقيقي، أما الجزء الباقي فهو غلو سيدات بروتينية غير قابلة للديلزة، وهي مرتبطة بغلاف الحبيبة الدهنية أو مع بعض البروتينات .

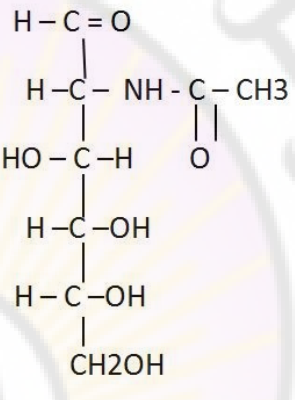
يمكن تصنيف غلو سيدات الحليب بحسب القطبية الكهربائية إلى :

– غلو سيدات معتدلة : يشكل اللاكتوز القسم الأعظم منها بالإضافة إلى الغلوكوز والغالاكتوز وهي توجد حرة أو مرتبطة .

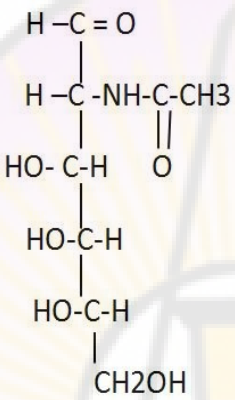
– غلو سيدات آزوتية : وأهمها :

N– أستيل – غلوكوز أمين، ويوجد على شكل آثار، و N – أستيل غالاكتوز أمين، ويوجد أيضاً بنسبة ضئيلة جداً ، وهي دائماً مرتبطة مع الكربوهيدرات المعتدلة.

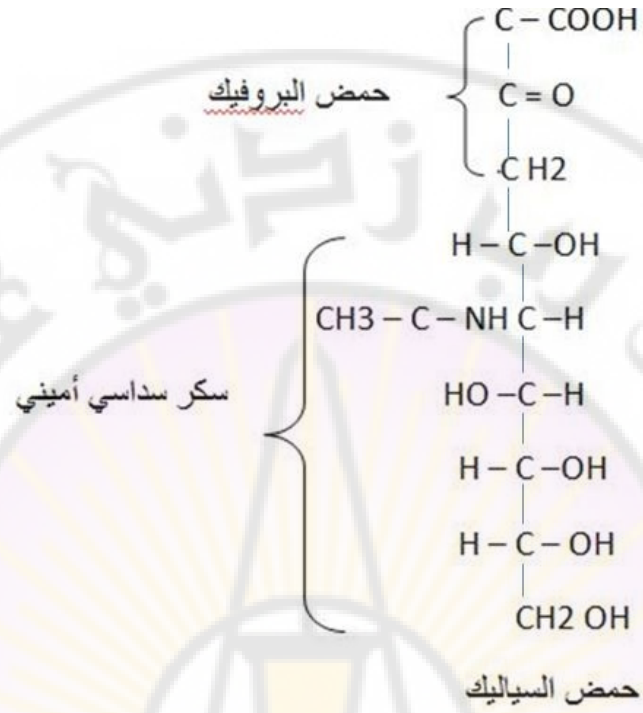
N – أستيل غالاكتوز أمين



N – أسيل غلوكوز أمين



– غلو سيدات آزوتية حامضية : وهي حمض N – أستيل نيورامينيك، أو حمص السياليك:



4 – 1 : المظاهر الحيوية للاكتوز :

يعد اللاكتوز من أكثر المكونات الرئيسة بساطةً ونسبةً في الحليب وأكثرها ثباتاً وهو السكر الوحيد الموجود على شكل حر في سائر أنواع الحليب، وبنسبةٍ لا بأس بها .

يشكل اللاكتوز نحو نصف مكونات المادة الجافة الكلية لحليب الإنسان (56 غ / لتر). كما توجد نسبة جيدة في حليب الأبقار والماعز . وتعد عملية تعديل تركيب حليب الأبقار المعد لتغذية الصغار بإضافة السكر، من العمليات الضرورية للوصول إلى حليب يشبه في تركيبه حليب المرأة . يحوي حليب الحيوانات الآخرى كمية قليلة من اللاكتوز، وهو لا يوجد في حليب أسد البحر .

يحوي الدم الغلوكوز ولا يحوي لاكتوزاً (يحوي دم الأبقار كمية قليلة منه في أثناء فترة الحلابة)،

وهو نادر الوجود في الطبيعة . يتم اصطناعه في الثدي بدءاً من الغلوكوز الدموي، أما عند المجترات فيتم اصطناعه بدءاً من الأحماض الطيارة المتشكلة داخل الكرش .

يعد اللاكتوز العامل المحدد لإنتاج الحليب . وإن وجوده على صورة حرة ذائبة في البلازما يضفي عليه دوراً هاماً في التوازن الحلولي العام للحليب .

يعد اللاكتوز مصدراً جيداً للطاقة عند الإنسان والحيوان، وهو السكر الوحيد الذي يحوي غالاكتوزاً الذي يدخل في بناء الأنسجة العصبية .

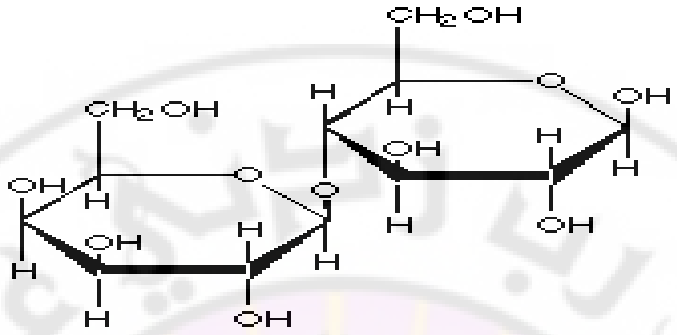
يتهدم اللاكتوز بسهولة بوساطة الميكروبات إلى حمض لبن وإلى أحماض أخرى، وتعد عملية هدم اللاكتوز هذه مفيدة في بعض العمليات الصناعية، وضارة في بعضها الآخر .

ومن أهم العوامل التي تغير نسبة اللاكتوز في الحليب التهاب الضرع، حيث يسبب هذا المرض نقصاً في كمية اللاكتوز في الحليب، وبما إنه يؤدي دوراً في الضغط الحلولي للحليب، فتزداد كمية الأملاح والعكس صحيح .

أ – تركيب اللاكتوز :

ينتج اللاكتوز من تفاعل هيدروكسيل الكربون الأول الحر ل D – غالاكتوبيرانوز مع مجموعة الهايدروكسيل الموجودة على الكربون الرابع ل D – غلوكوبيرانوز (شكل 4 –1). يوجد الغلوكوز والغالاكتوز في المحلول المائي على الشكلين ألفا وبيتا (α و β) بسبب احتوائهما على الوظيفة شبه الأستالية للكربون رقم 1 ، مثل بقية السكريات المنحدرة من البيران pyrane (سكريات تحوي مجموعة ألدهيدية ، وتحوي على الأقل خمس ذرات كربون ، وتكون ذرة الكربون الأولى متحدة مع الوظيفة الهيدروكسيلية للكربون رقم 5 لكي تعطي حلقة سداسية غير متجانسة).

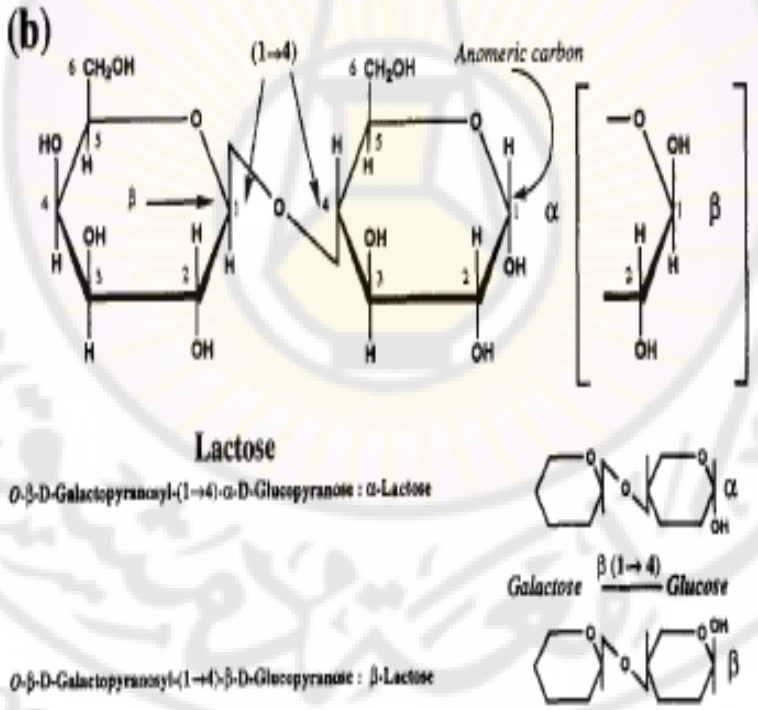
الشكلان ألفا وبيتا لهذه السكريات مرجعان ، وعند تحضير اللاكتوز تنخفض القدرة الإرجاعية للاكتوز، نتيجة ارتباط الكربون الأول لبيتا غالاكتوز مع الكربون الرابع للغلوكوز ، بينما تبقى الوظيفة شبه الأستالية للكربون رقم 1 للغلوكوز ، وهذا يؤدي إلى وجود الشكلين ألفا وبيتا لاكتوز (شكل 4 –2) .



Lactose

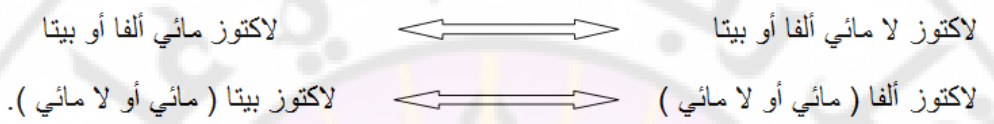
(Galactose (β 1-->4) Glucose

شكل 4 –1 : تركيب اللاكتوز



شكل 4 –2 : الشكلان ألفا وبيتا لاكتوز

الوزن الجزيئي للاكتوز هو 342 . يوجد المماكبان ألفا وبيتا في حالة توازن، وينطبق ذلك أيضاً على الشكلين المائي واللامائي للاكتوز، ولم يعرف حتى الأن الشكل المائي للاكتوز بيتا .



ب – الانحلالية :

ينحل اللاكتوز بمقدار 1/10 انحلالية السكروز . ويزداد انحلال اللاكتوز ألفا المائي مع الزمن نظراً لتحوله إلى لاكتوز بيتا اللامائي الذي له درجة انحلالية أعلى ب 7 مرات من اللاكتوز ألفا المائي، فعلى درجة حرارة 15 مْ ، ينحل 7.3 غ من لاكتوز ألفا المائي في 100 غ ماء، وبعد 24 ساعة تصل الانحلالية النهائية، على درجة الحرارة نفسها، إلى 17 غ من المزيج ألفا وبيتا لاكتوز في 100 غ ماء، بينما تصل الانحلالية إلى 22 غ من هذا الخليط على درجة حرارة قدرها 25 مْ .وهذا يعني إن للتسخين تأثيراً في زيادة الانحلالية،وتتوقف الانحلالية على الدرجة 93.5 مْ .

عندما ينحل بيتا لاكتوز في الماء، ينحل 50 غ منه في 100 غ ماء على الدرجة 20 مْ، ولكي يتحقق التوازن 1.6 من بيتا إلى 1 من ألفا لاكتوز، فسوف يتحول قسم من الشكل بيتا إلى الشكل ألفا لاكتوز، وفي درجة التوازن سيحتوي المحلول على 30.8 غ تقريباً من بيتا و 19.2 غ من ألفا لاكتوز / 100 غ ماء، عندئذ سيكون المحلول وصل إلى درجة فوق الإشباع بألفا لاكتوز، وعندها سوف يتبلور بعضها مما يؤدي لرفع التوازن وبالتالي تحول أكبر من بيتا إلى ألفا لاكتوز .

يستمر هذان الفعلان (البلورة لألفا لاكتوز، وتحول بيتا لاكتوز) حتى الوصول ثانية إلى نفس المعدلات مثل 7 غ ألفا في المحلول ومعدل بيتا إلى ألفا متجانس 1.6 – 1 ، وبما إن الانحلالية النهائية 18.2 غ /100 غ ماء تقريباً، وبما إن بيتا لاكتوز

أكثر انحلالا من ألفا لاكتوز وتحولَه بطيء، فمن المحتمل إن يشكل في محلول حرارته 60 مْ، يحتوي تقريباً 59 غ من اللاكتوز في 100 غ /ماء .

لنفرض إن لدينا محلول لاكتوز 50% (30 غ تقريباً من بيتا لاكتوز و20 غ من اللاكتوز ألفا)، عند تبريد المحلول إلى 15 مْ، ففي هذه الحالة سوف يحتوي المحلول على 7 غ فقط من اللاكتوز ألفا، أو 18.2 غ من اللاكتوز الكلي / 100 غ ماء في درجة التوازن، إذاً سوف يتبلور اللاكتوز بشكل بطيء على شكل بلورات غير نظامية الحجم والذي يسبب الطعم الرملي أو القوام الخشن في منتجات الألبان .

لذا فهو يتبلور عند تبريد المحاليل المركزة، وهذا هو مبدأ تحضير اللاكتوز من مصل الحليب، حيث يتم استبعاد البروتينات بالغلي، ثم التركيز تحت التفريغ والتبريد. أما وجود الكحول فيقلل من ذوبان اللاكتوز ويترسب أولاً لاكتوز ألفا.

ج– تبلور اللاكتوز :

يكون اللاكتوز الذي نحصل عليه بالتبلور على درجة حرارة أقل من 94 مْ، على شكل ألفا مائي $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}.H_2O$، أما الشكل اللامائي ألفا، فنحصل عليه بالتجفيف تحت التفريغ مع التسخين المعتدل . ويتبلور لاكتوز بيتا اللامائي في المحاليل المركزة على درجة حرارة أعلى من 94 مْ. إذا تم تجفيف الحليب بسرعة، فيمكن الحصول على الشكلين ألفا وبيتا في الحليب المجفف، ولهذان الشكلان صفات نوجزها في الجدول 4 –2 .

جدول 4 –2 الخواص الفيزيائية للاكتوز

الصفات	مماكب ألفا لاكتوز	مماكب بيتا لاكتوز	التوازن في المحلول
قوة إدارة الضوء (α)20	89.4+	35+	55+
درجة الانصهار مْ	202	252	–
تركيز التوازن على 15 مْ	%38	%62	1.63=β/α
تبلور المحاليل المشبعة <94 مْ	مائي	–	
> 94 مْ	–	لا مائي	
الانحلالية البدائية (غ/100 غ ماء)على 15 مْ	7	50	17
100 مْ	7	95	–

يتحول اللاكتوز ألفا اللامائي إلى ألفا المائي، في جو رطب وعلى درجة حرارة أقل من 94 مْ، أما على درجة حرارة أعلى من 94 مْ فإنه يتحول إلى الشكل بيتا اللامائي .

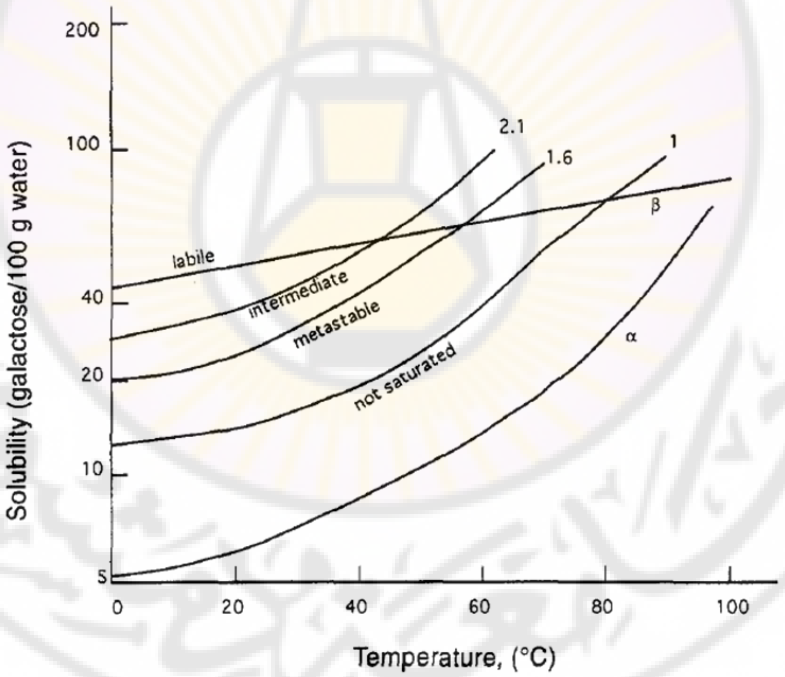
تتأثر أشكال بلورات اللاكتوز الناتجة بشروط التبلور، فالتبلور السريع (مع إضافة بلورات لاكتوز أو حليب مجففِ) يؤدي إلى تشكل بلورات موشورية صغيرة متوازية السطوح، بينما يؤدي التبلور البطيء إلى تشكل بلورات ذات أشكال مختلفة هرمية أو موشورية، أو ذات أشكال معقدة، وهذا ناتج عن سرعة التبلور على مختلف سطوح البلورات المتكونة (شكل4–2)

يتأثر تبلور اللاكتوز ببعض المواد، فوجود الريبوفلافين مدمصاً على النوى، ولو بتركيزات منخفضة يؤخر التبلور، فعند زيادة تركيز هذه المادة (0.25 مغ /

100 غ) حليب فإنها تمنع تبلور اللاكتوز . ويكون تركيز الريبوفلافين الطبيعي في الحليب 0.15 مغ / 100 غ حليب .

إن ظاهرة سوء انحلالية اللاكتوز وقدرته على تشكيل محاليل عالية الإشباع ذات أهمية عملية كبيرة في تصنيع منتجات لبنية مركزة .

في غياب التحريك أو إضافة مواد مساعدة على التبلور، تكون محاليل اللاكتوز قادرة على أن تكون مشبعة جداً قبل حدوث البلورة المترافقة . وحتى في محاليل كهذه تحدث البلورة بصعوبة.ويبين الشكل (4 –3 انحلالية اللاكتوز، وهي مقسمة إلى ثلاثة مجالات، محاليل غير مشبعة، شبه مستقرة، ومتغيرة .



الخط 1 : انحلالية التوازن النهائية

1.6.: محلول فوق مشبع بمعامل 1.6

2.1 : محلول فوق مشبع بمعامل 2.1

شكل 4 – 3: الانحلالية المبدئية لألفا لاكتوز وبيتا لاكتوز

إن تبريد المحاليل المشبعة، أو استمرار التركيز نحو نقطة الإشباع تؤدي إلى درجة إشباع مرتفعة، وتنتج مساحة شبه مستقرة، بينما لا تحدث بلورة ملحوظة. في مستويات أعلى من درجة الإشباع يلاحظ حدوث مساحة متحركة، وتكون البلورة فيها واضحة .

تتعلق العلاقة بين درجة الإشباع والبلورة بما يلي:

1 – لا يحدث بلورة في المجالات غير المشبعة.

2– يمكن حدوث البلورة في كلا المجالين شبه المستقر والمتحرك

3 – تحدث البلورة في المجال شبه المستقر فقط إذا أضيف مواد مساعدة لتشكيل البلورات.

يمكن حدوث بلورة لحظية في المجال المتحرك دون إضافة مواد مساعدة على البلورة .

يكون معدل تشكل النويات بطيئاً ضمن مستوى منخفض من درجة الإشباع، وفي درجات الإشباع العالية أيضاً بسبب لزوجة المحلول العالية .

تنتج ثباتية بلورات اللاكتوز عن وجود المواد المحفزة للبلورة بشكل ضئيل، وعن تركيز المحاليل العالية جداً.

عند توافر المواد المحفزة على البلورة بكمية جيدة يحدث بلورة للاكتوز، ويتأثر ذلك بما يلي :

1– درجة الإشباع .

2– المساحة المتوافرة للتموضع

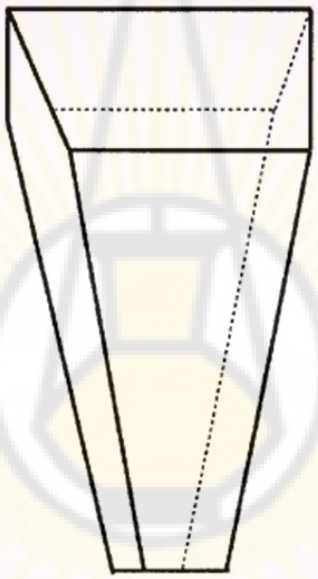
3– اللزوجة

4– درجة الحرارة

5– التحول من شكل لآخر والذي يكون بطيئاً على درجة حرارة منخفضة.

يتميز اللاكتوز ألفا المائي بثباته وصلابته في الماء على درجة الحرارة المحيطة، وبوجود كمية قليلة من الماء على درجة أقل من 95 مْ، تتحول كافة أشكال اللاكتوز إلى هذا الشكل (ألفا المائي).

يشكل اللاكتوز ألفا المائي عدداً من الأشكال البلورية تعتمد على شروط البلورة، ويعد شكل tomahawهوالأكثر شيوعاً شكل(4 –4) .

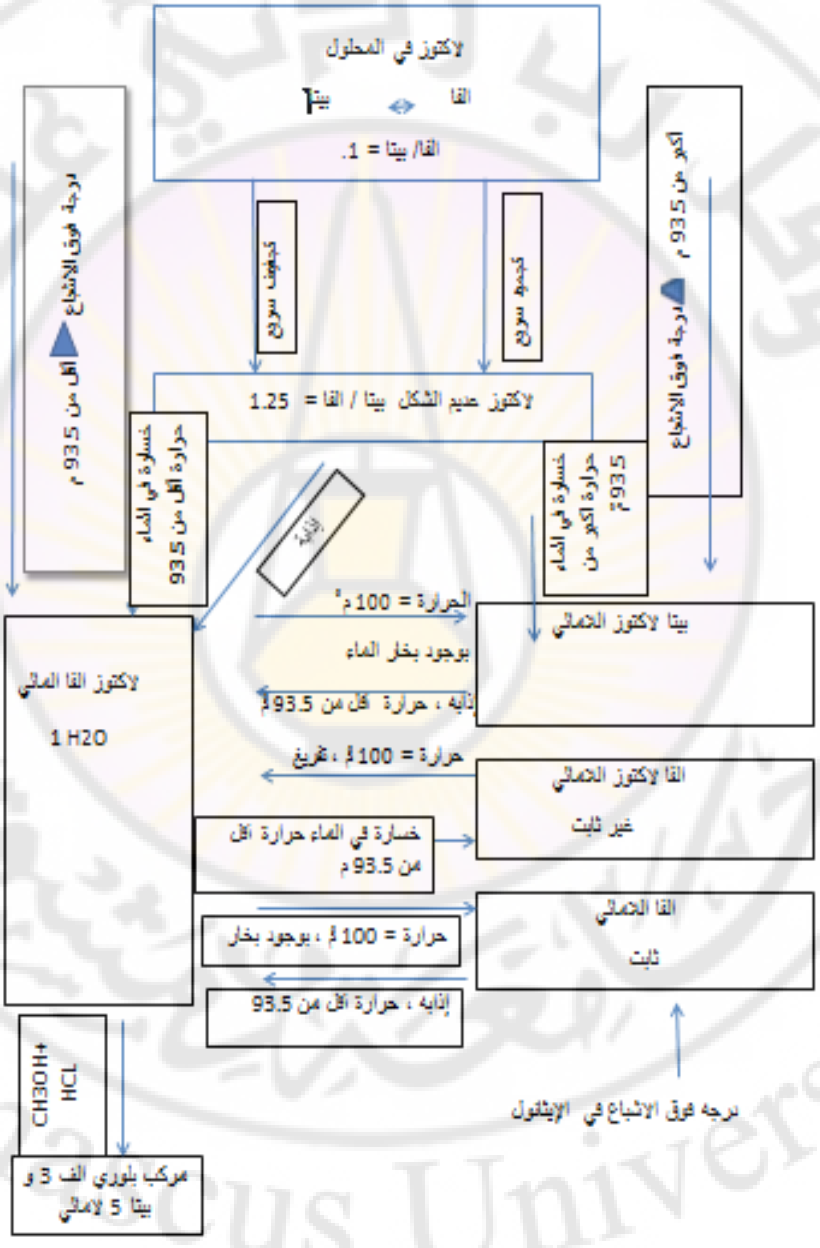


شكل 4 – 4: بلورة اللاكتوز ألفا المائي

تكون البلورات قاسية وقليلة الانحلال، ولا يمكن الشعور في الفم بالبلورات ذات أبعاد أقل من 10 ميكروميتر، بينما يلاحظ وجود المذاق الخشن والرملي في المنتجات عندما يصبح قطرها أكبر من 16 ميكروميتر، كما يصبح القوام خشناً عندما تصل أبعاد البلورات أكبر من 30 ميكروميتر .

يطلق التعبير رملي على الحليب المكثف، والمثلجات اللبنية، أو في الأجبان المدودة والناتجة عن طرق تصنيع خاطئة ، حيث تتشكل بلورات لاكتوز كبيرة الحجم .

يمكن تحضير اللاكتوز ألفا اللامائي على درجة حرارة بين 65 – 93.5 مْ تحت تفريغ، ويكون ثابتاً تجاه الرطوبة .شكل (4– 5) .



شكل 4 – 5 : تحولات اللاكتوز

اللاكتوز بيتا اللامائي :

بما إن بيتا لاكتوز أقل ذوباناً بالماء من المماكب ألفا على حرارة أعلى من 93.5 مْ، فإن البلورات المتشكلة في المحلول المائي على حرارة أعلى من 93.5 مْ هي بيتا لاكتوز اللامائي وله درجة دوران للضوء مقدارها 35 درجة .بيتا لاكتوز أحلى من ألفا لاكتوز ولكنه ليس أحلى من المزيج الحاوي على المزيج الفا وبيتا بحالة التوازن والموجود بشكل طبيعي في المحلول .

اللاكتوز الزجاجي :

عندما يتم تجفيف المحاليل بسرعة، تزداد اللزوجة بسرعة عالية بحيث تصبح البلورة غير ممكنة، تَنتج عندئذ أشكال غير بلورية تحوي ألفا وبيتا لاكتوز بالنسبة الموجودة في المحلول.

يوجد اللاكتوز في الحليب المجفف بالرذاذ على شكل شراب مركز، أو بلورات عديمة الشكل والتي تكون ثابتة إذا كانت محمية من الهواء، ولكنه يكون شديد الشراهة للرطوبة ويمتص الرطوبة بسرعة من الجو المحيط ويصبح عجينياً .

4 – 2 – المشاكل الناتجة عن اللاكتوز :

4 – 2 – 1– الحليب والمصل المجفف :

يشكل اللاكتوز القسم الأعظم من مكونات الحليب المجفف الكامل الدسم، والخالي الدسم، ومصل الحليب المجفف، وتحتوي هذه المنتجات على حوالي 30، 50، 70 % لاكتوزاً من مكوناتها على التوالي، ويكون الدهن والبروتين متوزعة في طور مستمر داخل اللاكتوز الصلب عديم الشكل وبالتالي فإن للاكتوز دوراً هاماً جداً في منتجات الحليب المجفف .يكون الحليب المجفف المصنوع حديثاً عديم الشكل بمعدل ألفا – بيتا متجانس 1 – 1.6 . تشكل بلورات اللاكتوز عديمة الشكل سيروب مركز جداً، لعدم توافر الوقت الكافي في أثناء التجفيف لحدوث البلورة بشكل عادي،

فإن البلورات تملك ضغط بخار منخفض، وتكون شديدة الامتصاص للرطوبة، وتمتص الرطوبة بسرعة في أثناء تعرضها للجو الخارجي. عند تعرضها للرطوبة، يحدث تمديد للاكتوز وتملك الجزيئات مكاناً وحركية لترتيب نفسها في بلورات من ألفا لاكتوز المائي والذي يحوي جزيئة ماء واحدة . تكون هذه البلورات صغيرة الحجم عادة أقل من 1 ميكروميتر .

تحوي هذه البلورات على شقوق وحفر على طول حوافها مما يؤدي لدخول مركبات أخرى فيها، تتوافر في هذه الأمكنة شروط مساعدة على تخثر الكازئين بسبب احتجاز المذيلات، وبفعل الأملاح المركزة والمساعدة على التخثر . كما يمكن إن تتهدم الحبيبات الدهنية بفعل ميكانيكي، كما ينشط تفاعل ميلارد بسبب وجود اللاكتوز والأحماض الأمينية للبروتينات عندما تحدث البلورة . تؤدي بلورة اللاكتوز في جزيئات الحليب المجفف إلى تصلب المنتج وتشكل كتلة صلبة .

عندما تكون نسبة عالية من اللاكتوز في الحليب المجفف الطازج على شكل بلورات لا يحدث تصلب للبودرة عند حدوث تماس للحليب مع الماء، وهذا يحسَن من انحلالية المنتج .يحصل تبلور للاكتوز بوساطة إعادة ترطيب الحليب المجفف حديثاً إلى 10% رطوبة، ثم إعادة تجفيفه، أو بوساطة أخذ جزء من الحليب المجفف من المجفف، ويتم إكمال عملية التجفيف بوساطة مجفف سريري . تستخدم هذه الطريقة بشكل تجاري لإنتاج الحليب المجفف لحظي الذوبان .

يحدث تجمعات عجينية للجزيئات بشكل سائب، يمكن ترطيبها مباشرة وإعادة بعثرتها، وهذا يؤدي لفعل شعري جيد واختراق سهل للماء لهذه الجزيئات، سامحاً لها بالغمر والتوزع، بينما تطفو جزيئات الحليب غير لحظي

الذوبان بسبب انخفاض وزنها النوعي، والتي تساهم في عدم قابليتها لتغطية التوتر السطحي، وأيضاً بسبب حجم الحبيبات الصغير مقارنة مع جزيئات الحليب المجفف لحظي الذوبان ، وهذا يؤدي إلى عدم تشكل أماكن ملائمة للفعل الشعري بين الجزيئات، وبالتالي عدم ترطيب متجانس للمنتج، حيث يتم ترطيب كميات كبيرة من

المنتج من الخارج، مشكلا منتجاً ذا محيط عالي التركيز مما يعيق الترطيب الداخلي، ويؤدي إلى تشكل كتل كبيرة غير موزعة .يتم التغلب على هذه المشكلة بتجميع هذه الكتل ويراعى أن يتم تبلور للاكتوز لتسهيل تشكل تجمعات كبيرة تشبه الإسفنج .

لحالة اللاكتوز تأثير كبير في صفات بودرة المصل المصنع بالطرق التقليدية، فالتسخين لمحلول حاوٍ على 50% من المواد الصلبة الكلية، ثم تجفيفها للوصول إلى نسبة رطوبة أقل من 4 %، يكون المنتج ذا ذرات دقيقة وشديدة الامتصاص للرطوبة، وعندما تتعرض للهواء من الجو المحيط، يميل للتكتل بسبب محتواه العالي من اللاكتوز (70 %) تقريباً .

يمكن تجنب أو ضبط حدوث هذه المشكلة الناتجة عن تبلور اللاكتوز في الحليب والمصل المجفف، عن طريق بلورة بدائية للاكتوز، ويتم ذلك بإضافة بودرة لاكتوز ناعمة، والتي تساهم في تشكيل نويات لبلورة اللاكتوز في المحاليل المشبعة، حيث يضاف 0.5 كغ من اللاكتوز إلى المنتج المركز (حليب كامل ، منزوع الدسم ، أو مصل الحليب) حأوياً 1 طن من اللاكتوز، مما يسبب تشكل 10^6بلورة / مل،حوالي 95% منها سوف يكون لها أبعاد أقل من 10 ميكرو ميتر، 100 % أقل من 15 ميكرو ميتر . وهذه الحجوم لا تسبب عيوباً في القوام .

تأثير الحرارة في اللاكتوز :

ما لم تتخذ بعض الإحتياطات في أثناء تجفيف المصل، أو المحاليل الحاوية نسبة عالية من اللاكتوز ونتيجة للحرارة يمكن لبعض الجزيئات شبه الجافة إن تلتصق على السطح المعدني للمجفف مشكلة رواسب وتشير هذه الظاهرة إلى حدوث التصاق (تلدن) للاكتوز .

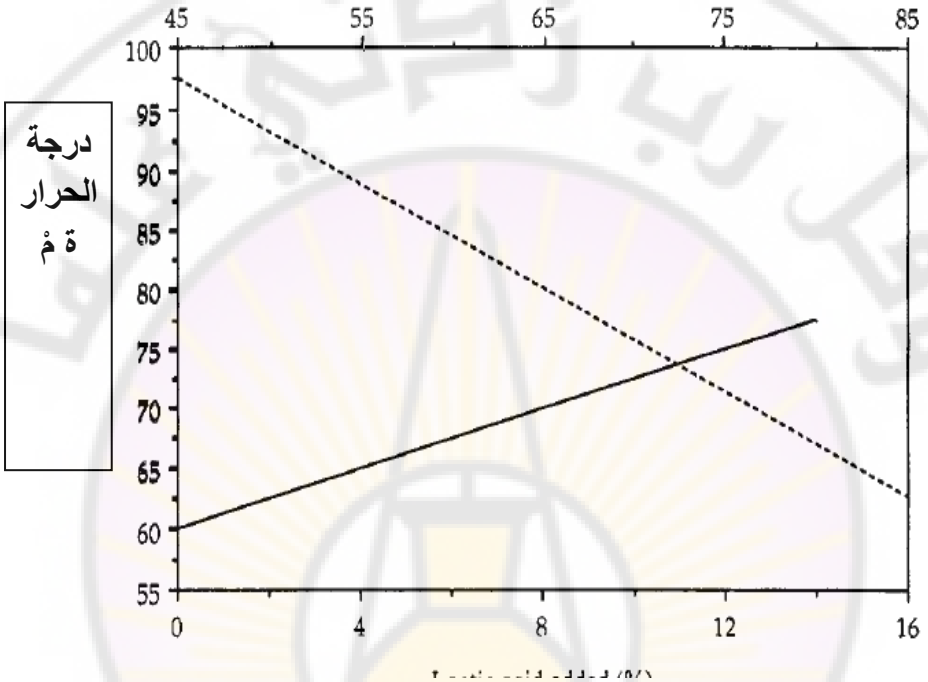
من أهم العوامل المؤثرة في هذه الظاهرة ما يلي :

1- تركيز حمض اللبن

2- نسبة اللاكتوز عديم الشكل

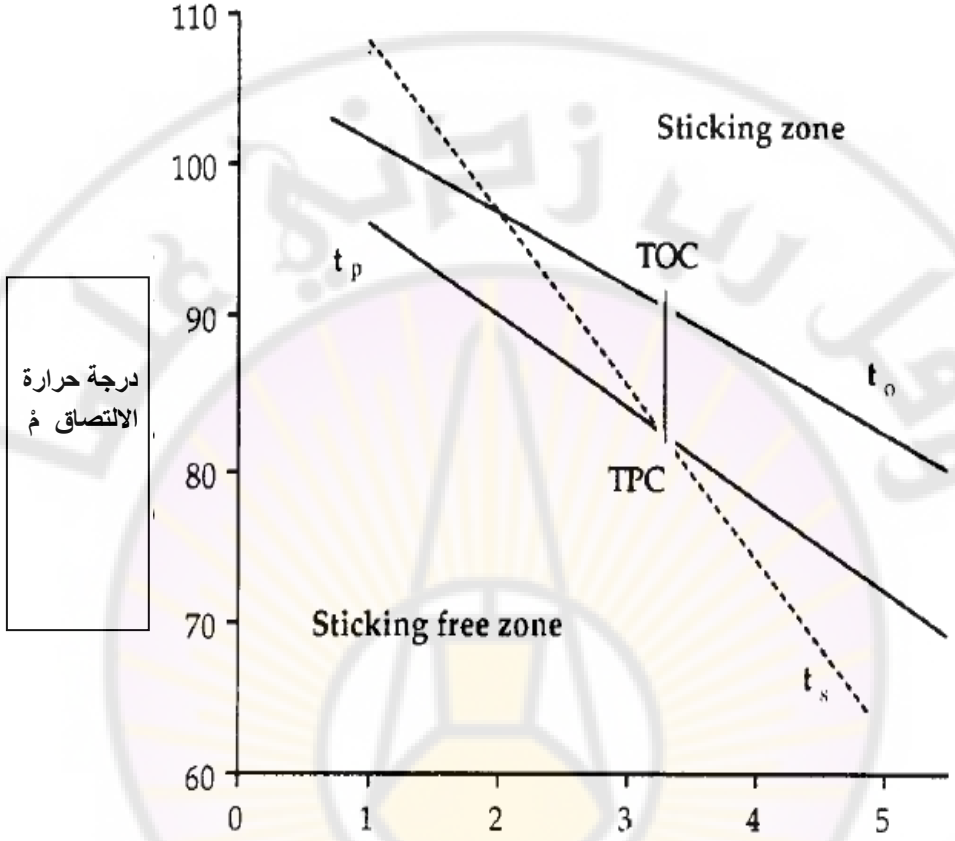
3- نسبة الرطوبة في المصل المجفف

يسبب زيادة تركيز حمض اللبن من 5 – 16 % انخفاضاً خطياً في حرارة الالتصاق شكل (4 –6) النسبة المئوية للاكتوز المبلور



شكل 4 – 6 : تأثير إضافة حمض اللبن (.....) ودرجة تبلور اللاكتوز (ــــــ) في درجة حرارة الإلتصاق للاكتوز في مصل الحليب المجفف (1.5 – 3.5) رطوبة

تؤثر درجة البلورة البدائية للاكتوز في حرارة الإلتصاق أيضاً فمثلاً تكون حرارة الإلتصاق 60 مْ في منتج يحوي 45% من اللاكتوز المبلور شكل (4 – 7) .



شكل 4 – 7 : تأثير محتوى الرطوبة في حرارة المصل المجفف في المجفف الرذاذي (tp) ،وحرارة مخرج المجفف (t0) ، وحرارة الإلتصاق (t s). درجة الحرارة الدنيا المطلوبة في المنتج لتجنب مشكلة الإلتصاق هي عند TPC والتي تتوافق مع حرارة مخرج المجفف TOC .

تؤثر البلورة البدائية للمركزات المعدة للتجفيف في زيادة نسبة التغذية للمجفف، وزيادة حرارة التجفيف .من الناحية العملية، فإن العامل الأسهل ضبطاً هي الرطوبة في المنتج المجفف، ومع هذا ونتيجة تبريد المنتجات المجففة فإن حرارة الجزيئات في المجفف أقل من حرارة المخرج (tp) شكل (4 –7) ، ويزداد الاختلاف بين to حرارة مخرج المجفف) و tp (حرارة المنتج المجفف) بزيادة محتوى الرطوبة .

تنخفض حرارة الإلتصاق للمصل المجفف بزيادة محتوى الرطوبة ts، وعندما يتقاطع المنحنيان (ts) حرارة الإلتصاق و (tp) حرارة المصل المجفف في المجفف في النقطة TPC ، تكون النسبة العظمى للرطوبة والتي عندها يعمل المجفف عندها دون حدوث الإلتصاق للمنتج في أثناء التجفيف، وهي تتوافق مع نقطة TOC على منحنى حرارة مخرج المجفف، وهي تمثل الحرارة العظمى لمخرج المجفف والتي يمكن استخدامها دون إن تحدث مشكلة الإلتصاق .

4 – 2 – 2 – الحليب المكثف المحلى :

يحدث تبلور اللاكتوز في الحليب المكثف المحلى، وإذا أردنا الحصول على منتج ذي مواصفات جيدة، فيجب ضبط حجم بلورات اللاكتوز، حيث يصل الحليب المركز عادة إلى درجة الإشباع باللاكتوز، ولذلك فعندما يتم تبريد الحليب للدرجة 15 –20 مْ ، فإن 40 – 60 % من اللاكتوز يتبلور على شكل لاكتوز ألفا المائي، ويكون هناك 40 – 47 جزءاً من اللاكتوز في 100 غ ماء في الحليب المركز، وهذا يتضمن 40% من ألفا لاكتوز و60% من بيتا لاكتوز (في الحليب المركز مثلاً).
للحصول على قوام ناعم، يُفضل إن تكون أبعاد بلورات اللاكتوز أقل من 10 ميكروميتر .
درجة الحرارة المفضلة للبلورة هي 26 –36 مْ، كما إن إضافة رذاذٍ من ألفا لاكتوز يساعد على الحصول على المواصفات المطلوبة، ويفضل أن يكون على شكل من اللاكتوز الزجاجي لتشكيل نويات، كما إن التبريد مع التفريغ المستمر مترافقاً بإضافة النويات تعطي أفضل النتائج .

4 – 2 – 3 – المثلوجات اللبنية :

تسبب بلورة اللاكتوز في المثلوجات اللبنية القوام الرملي، يكون المزيج المتوازن من ألفا وبيتا لاكتوز في المثلوجات اللبنية المجمدة في الحالة الزجاجية، ويكون ثابتاً طالما بقيت درجة الحرارة منخفضة وثابتة .

يمر محلول اللاكتوز خلال تجميد المثلوجات اللبنية، عبر المجال غير المستقر بسرعة، وبما إن درجة الحرارة منخفضة فهي تسبب حدوث بلورة محدودة .

إذا ارتفعت حرارة المثلوجات اللبنية، أو تقلبت، فإن قسماً من الحليب سوف يذوب، وتتشكل أنواع غير محددة من اللاكتوز، وسيكون بعضاً منها في المجال غير المستقر، حيث تحدث بلورة في الوقت نفسه، ويبقى جزءاً آخر من اللاكتوز في المجال شبه المستقر، حيث يمكن إن تحدث بلورة إذا وجدت محفزات البلورة (بلورات اللاكتوز). عند درجات الحرارة المنخفضة، يكون ضغط البلورة منخفضاً، ولا يحدث عادةً بلورة زائدة .تسبب محفزات البلورة بذور لبلورة لاحقة، بينما تزداد الفرصة، وتميل للزيادة ببطيء مع الزمن، مشكلة بالفعل القوام الرملي .

يمكن التحكم بهذه المشكلة بخفض محتوى المادة الصلبة في الحليب، أو باستخدام بيتا غالاكتوزيداز، أو لاكتوز هيدرولاز .

منتجات مجمدة أخرى :

على الرغم من إن عملية تجميد الحليب لا تطبق تجارياً وهي قليلة الاستخدام، فإنه يتم تجميد مركزات الحليب أو الحليب تجارياً أحياناً، في بعض الحالات مثل تزويد أماكن بعيدة (كبديل عن الحليب المجفف أو المعقم) أو لتخزين حليب الماعز والأرانب الذي يتم إنتاجه فصلياً، أو لحليب الإنسان لتقديمْ في الحالات الطارئة (بنك الحليب). كما تم ذكره في فصل ليبيدات الحليب، يؤدي التجميد إلى هدم غلاف الحبيبة الدهنية وخروج الدهن السائل، وينتج عن ذلك تحرر الدهن الحر، كما يتعرض النظام الكازئيني أيضاً لزعزعة استقراره وهذا ناتج عن انخفاض ال pH ، وزيادة تركيز Ca^{2+}، وينتج كلاهما عن ترسب CaH2PO4 المنحل وكذلك عن ترسب Ca2(PO4)2 النقي ك Ca3(PO4)2، مع تحرر H^{+}، يتم ترسيب Ca3(PO4)2 بالتجميد بسبب بلورة الماء النقي، مسبباً زيادة في فوسفات الكالسيوم المنحلة والتي يكون الحليب مشبعاً بها . إن بلورة لاكتوز ألفا خلال التخزين المجمد يزيد من خطورة المشكلة بخفض كمية الماء المحل المتوافر .

في المنتجات، تسبب بلورة اللاكتوز عدم استقرار النظام الكازئيني،ويتشكل محاليل لاكتوز مشبعة في أثناء التجميد . مثال في الحليب المركز والمجمد على −8 مْ، 25 % من الماء المجمد والذي يحتوي 80 غ لاكتوز في 100 غ ماء بينما تكون نسبة اللاكتوز المنحل على −8 مْ 7% فقط. وفي أثناء التخزين على درجة حرارة منخفضة، يكون تبلور اللاكتوز بطيئاً على شكل ألفا المائي على شكل جزيئة ماء واحدة ، ونتيجة لذلك تقل كمية الماء الحر في المنتج .

إن تشكيل محاليل اللاكتوز فوق المشبعة يعيق التجمد، وبالتالي يقوم باستقرار تركيز المواد المنحلة في المحلول، ومع ذلك يتبلور اللاكتوز حيث تزداد نسبة الماء المتجمد وتركيز المواد الذائبة الآخرى بشكل ملحوظ (جدول 4− 2).

جدول 4−2 : مقارنة بين الحليب منزوع الدسم المركز والحليب السائل المجمد المركز

	حليب مركز منزوع الدسم	مركز الجزء السائل من الحليب المجمد المركز
PH	6.7	5.8
كلوريدات mM	34.9	459
سترات mM	8.0	89
فوسفات mM	10.5	84
صوديوم mM	19.7	218
بوتاسيوم mM	38.5	393
كالسيوم mM	9.1	59

إن زيادة الكالسيوم والفوسفات تقود إلى ترسيب فوسفات الكالسيوم وانخفاض ال pH.

$$3Ca^{2+} + 2H2PO4^{-} \longleftrightarrow Ca3(PO4)2 + 4H^{+}$$

يؤدي تبدل تركيز Ca^{2+} وال pH إلى عدم استقرار مذيلات الكازئين.
كافة العوامل التي تسرّع بلورة اللاكتوز تقلل عمر تخزين المنتج . في درجة حرارة منخفضة جداً (تقل عن – 23 مْ)، لا يحدث بلورة للاكتوز ولا تخثر للكازئين، حتى بعد فترة زمنية طويلة .إن المعالجة الأنزيمية ببيتا غالاكتوزيداز قبل التجمد، يؤخر أو يمنع بلورة اللاكتوز وتخثر الكازئين بنسبة التحلل الأنزيمي .

4 – 3 – مشتقات اللاكتوز :

يمكن إن يتحلل اللاكتوز إلى غلوكوز وغالاكتوز بوساطة أنزيم بيتاغالاكتوزيداز، والذي يسمى اللاكتاز، أو بوساطة حمض . يتم إنتاج البيتا غالاكتوزيداز تجارياً من الفطور خاصة *Aspergillus spp.*، ويكون تأثير الأنزيم الناتج عنه أعظمياً في وسط حامضي، كما يتم إنتاجه من الخمائر مثل *kluyveromyces spp.* والذي يكون نشاطه أعظمياً في وسط معتدل.يعتقد إن لهذا الأنزيم أهمية تجارية لحل مشكلة المصل، ولمعالجة مشكلة الحساسية تجاه اللاكتوز.
تم تناول مظاهر البيتاغالاكتوزيداز وتطبيقاته مرجعياً بكثرة من قبل (Mahoney 1997).
تم التغلب على المشاكل التصنيعية لشراب غلوكوز – غالاكتوز، ولكن الطريقة ليست اقتصادية. لا يعد شراب الغلوكوز – غالاكتوز منافساً تجارياً مقابل شراب الغلوكوز، أو شراب الغلوكوز – فركتوز، المُنتج تجارياً بتحلل نشا الذرة، ما لم تُضف ضريبة عالية على هذا الأخير .
من المعروف إن 70% من البالغين لا يتحملون نشاط البتا غالاكتوزيداز في الأمعاء، ويصنفون ضمن من لديهم حساسية تجاه اللاكتوز، وهذه مشكلة موجودة بكثرة لدى الشعوب الأسيوية أو الإفريقية، وكان يعد تحلل اللاكتوز قبل تصنيع الحليب ومنتجاته حلاً لتقديم منتجات ألبان جديدة إلى السوق في هذه البلدان .
تم تحديد عدة طرق تصنيع ، كإضافة بيتا غالاكتوزيداز للحليب في المنزل، معالجة أولية في المصنع بأنزيمات حرة أو مثبتة على حامل، أو إضافة عقيمة لبيتا

غالاكتوزيداز الحر إلى حليب UHT، والذي يبدو ناجحاً من الناحية العملية، ومع ذلك فإن هذه الطريقة ليست مستخدمة بشكل واسع، ويعتقد الأن إن معاملة الحليب ببيتا غالاكتوزيداز سيكون ناجحاً في أسواق محددة.

شراب الغلوكوز – غالاكتوز أحلى بثلاث مرات تقريباً من شراب اللاكتوز ويعادل 70% من حلاوة السكروز. وبناءً عليه يمكن استخدام الحليب الذي تمت حلمهة اللاكتوز فيه في صناعة المثلوجات اللبنية، اللبن الرائب، والمنتجات اللبنية المحلاة، بهدف استخدام كمية قليلة من السكر، ولخفض المحتوى من الحريرات، ومع ذلك فإن هذه الاستخدامات ليست ناجحة تجارياً .

يمكن مماكبة الغلوكوز الموجود في اللاكتوز إلى فركتوز، وينتج عن ذلك شراب غلوكوز – غالاكتوز – فركتوز، مع زيادة حلاوة الشراب .

تحولات أخرى للاكتوز يمكن القيام بها، تشمل مماكبة اللاكتوز إلى لاكتولوز lactulose (غالاكتوز – فركتوز) والذي يمكن حلمْته إلى غالاكتوز وفركتوز بوساطة بعض أنزيمات بيتا غالاكتوزيداز.

يملك بيتا غالاكتوزيداز عدة نشاطات، حلمهة hydrolase، ونقل transferase، وينتج عنه سكريات أحادية (غالاكتو أوليغوسكاريد) – galacto oligosaccharides)، والتي تتحلل مؤخراً .

ربما تكون هذه الميزة ليست ذات قيمة لأن السكريات الأحادية ليست قابلة للهضم من قبل الإنسان، وتؤدي إلى زيادة نسبتها في الأمعاء الغليظة، التي يتم تحللها بالبكتريا مؤدية نفس الظاهرة التي يسببها اللاكتوز، ومع ذلك تنشط البيفيدوبكتريا *bifidobaterim spp.* في الأمعاء الدقيقة .

يتم إنتاج (أوليغونات ، 6 – غالاكتوسيل لاكتوز) oligonate، galactosyl – 6 lactoseمن قبل شركة YOKULT اليابانية لاضافته لحليب الأطفال .

لبعض الغإلاكتو أوليغوسكاريد galacto oligosaccharides وظائف هامة ويمكن إن يكون لها تطبيقات تجارية .

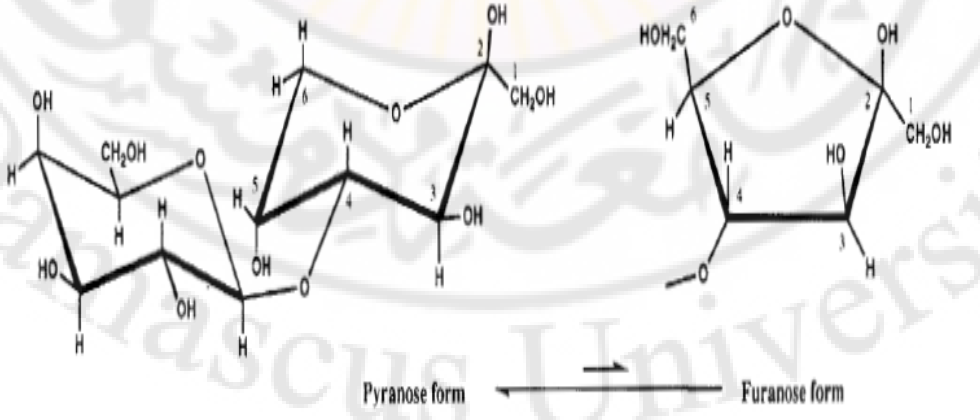
4 – 4 – تغيرات كيميائية :

4 – 4 – 1 – اللاكتولوز : lactulose

اللاكتولوز هو مماكب epimer للاكتوز عندما يكون الغلوكوز فيه هو الفركتوز شكل(4 – 8).

لا يتشكل اللاكتولوز بشكل طبيعي، وهو أحلى من اللاكتوز، وتقدر حلاوته ب 48 – 62 % من حلاوة السكروز، ولا يتم استقلابه من قبل بكتريا الفم ، وبالتالي فهو ليس cariogenicأي لا يسبب تسوس الأسنان .

لا يتحلل بوساطة بيتا غالاكتوزيداز الأمعاء، ولذلك فهو يصل إلى الأمعاء الغليظة، والذي يمكن تمثيله من قبل بكتريا حمض اللبن، ومن ضمنها البيفيدوبكتريا، لذلك فهي تعد عاملا منشطاً لها. ولهذا السبب أعطي اللاكتولوز كثيراً من غالاكتو بيرانوسيل لتعديل الميكرو فلورا المعوية بسبب خفض ال pH ، ومنع نمو البكتريا الضارة .



شكل 4 – 8: التركيب الكيميائي للاكتولوز

من الشائع الأن إضافته لحليب الأطفال لتنشيط البيفيدوبكتريا . يستخدم سنوياً حوالي 20000 طن لهذا الغرض ولأغراض مشابهة .أشير إلا إن اللاكتولوز يعيق نمو الخلايا السرطانية .

4 – 4 – 2 –اللاكتيتول : LACTITOL

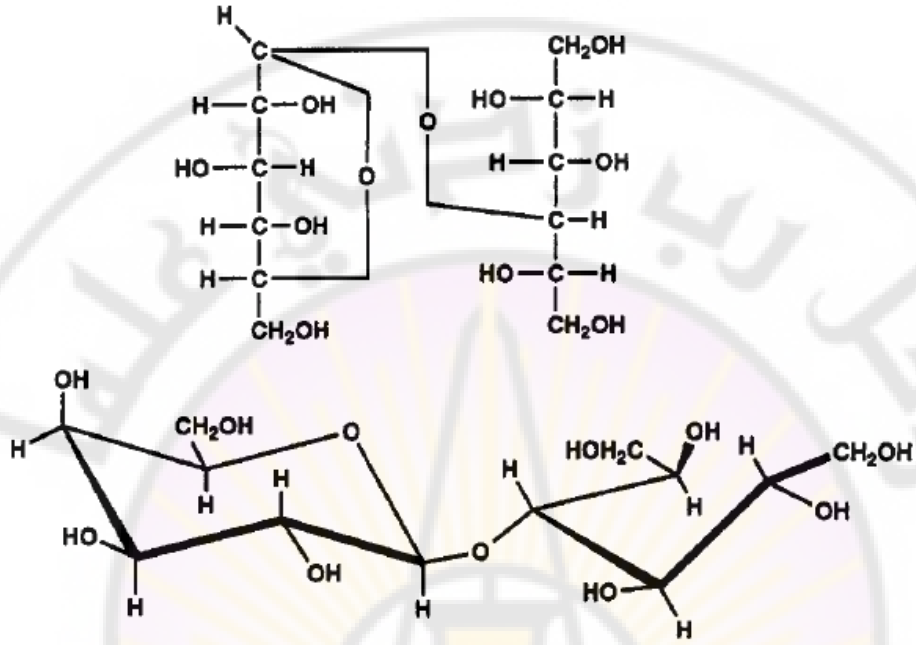
اللاكتيتول (4 – 0 – بيتا –D– غالاكتو بيرانوسيل –D– سوربيتول)

(4 – O – – D– GALACTOPYRANOSYL – D– SORITOL)، هو سكر كحولي تركيبي يتم إنتاجه بإرجاع اللاكتوز، يمكن إن يتبلور حاملا جزيئة أو جزيئين ماء .

لا يتم استقلابه من قبل الحيوانات الراقية، وهو نسبياً حلو المذاق، لذا يستخدم كمادة محلية غير مغذية، وهدف استخدامه إلى امتصاص السكروز، وخفض محتوى الكوليستيرول في الدم والكبد، وله خواص مضادة للسرطان .

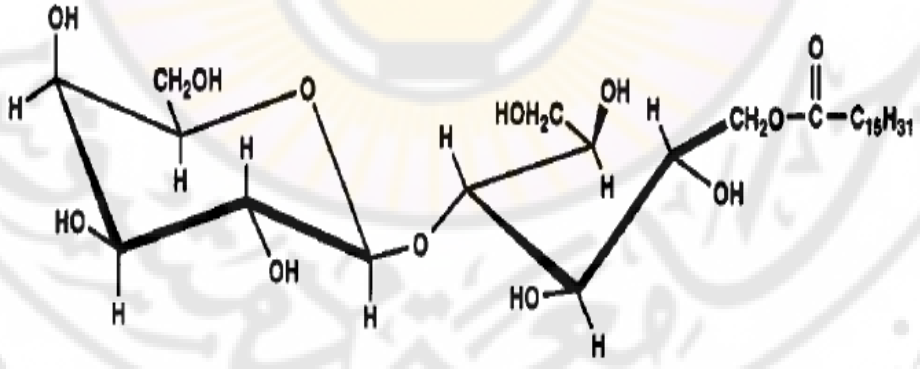
تم استخدامه في الأغذية منخفضة الطاقة (هلام، مربيات، شوكولا، وفي المعجنات). هذا المركب ليس شديد الامتصاص للرطوبة، ويمكن استخدامه لتغليف الأغذية الحساسة للرطوبة مثل الحلويات.(شكل 4 – 9) .

يمكن إن يكون مؤستراً بواحد أو أكثر من الأحماض الدهنية شكل (4 – 10). لإنتاج عائلة من المستحلبات المستخدمة في الأغذية، مشابهاً للسوربيتان الناتج عن السوربيتول .

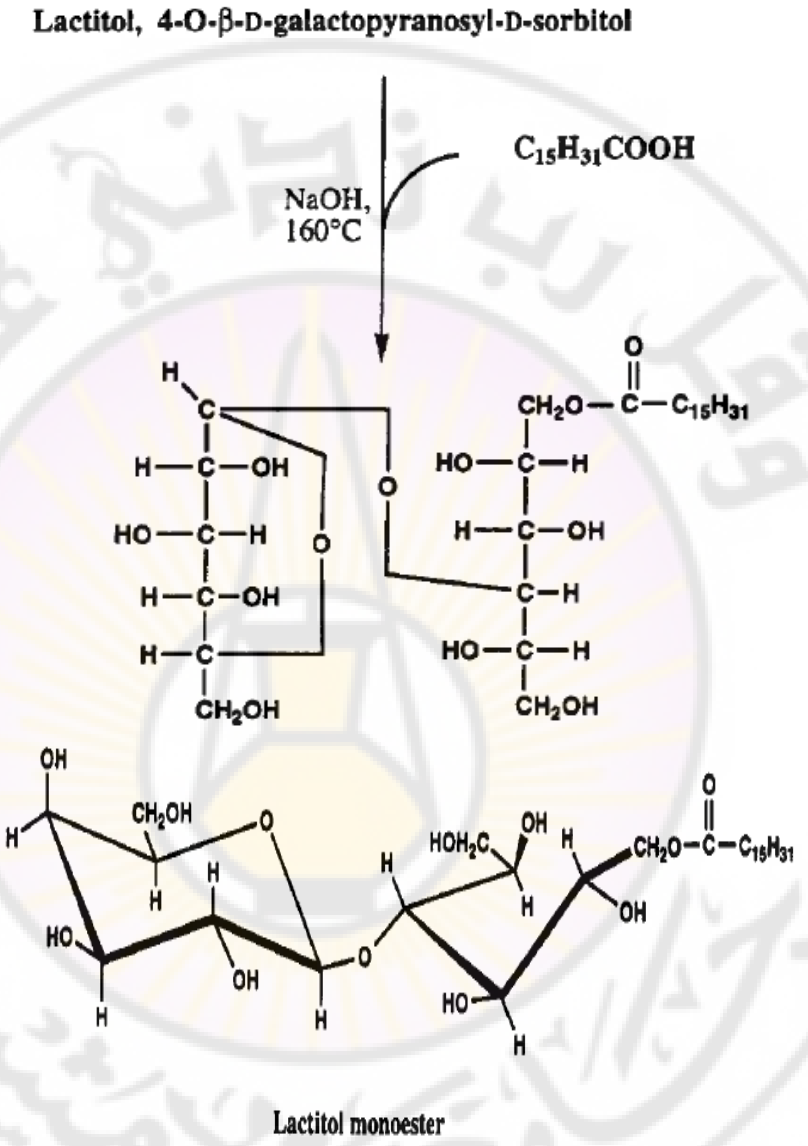


شكل 4 – 9 : اللاكتيتول

4–O–~–D–galactopyranosyl–D–soritol Lactitol



Lactitol monoester

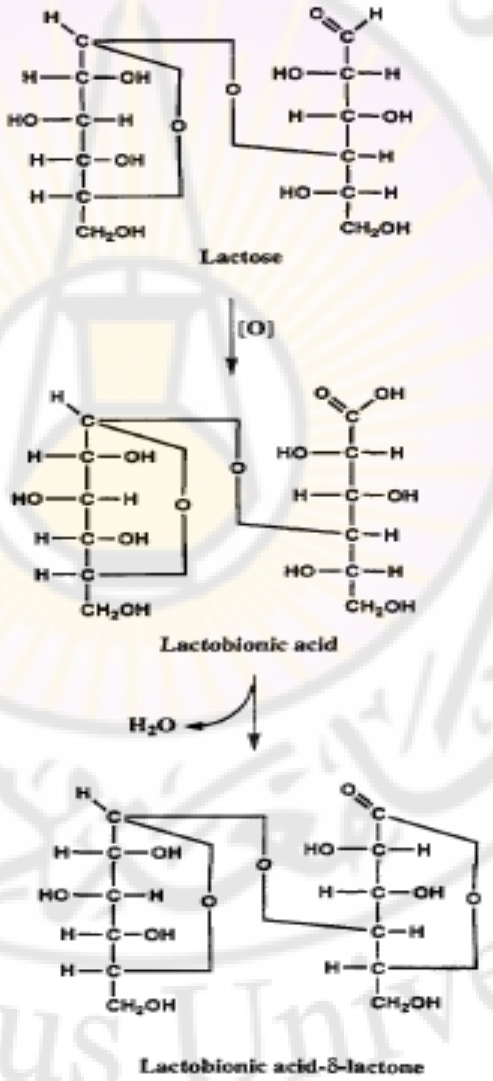


شكل 4 – 10: تركيب اللاكتيتول وتحوله إلى لاكتيل بالمتات

حمض لاكتوبيونيك : lacto ionic acid

يتم إنتاج هذا المشتق بأكسدة المجموعة الكربونيلية للاكتوز شكل (4 – 11) .كيميائياً ، كهربائياً، أنزيمياً، أو بوساطة التخمر.

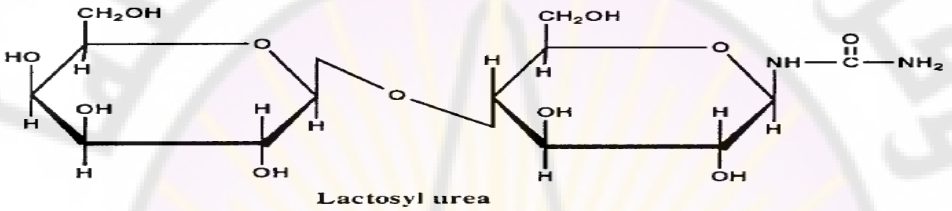
يتبلور اللاكتون المشتق منه بسهوله، لحمض اللاكتوبيونيك استخدامات محدودة، يمكن استخدام اللاكتون الناتج عنه كمادة حمضية، ولكن ربما لا يكون منافساً من الناحية الاقتصادية، مقارنة مع اللاكتون المشتق من حمض غلوكونيك gluconic acid سيغما لاكتون. يستخدم محلول حمض اللاكتبيونيك في حفظ الأعضاء المعدَة للنقل .



شكل 4 – 11: تركيب اللاكتوبيونيك واللاكتون المشتق

4 – 4 – 3 – اللاكتوسيل يوريا : lactocy urea

يمكن استخدام اليوريا كمصدر رخيص للنتروجين لقطعان الماشية، ولكنها مستخدمة بشكل قليل لأن NH3 يتحلل بشكل سريع جداً، مؤدياً إلى مستويات سامة من NH3 في الدم . تتفاعل اليوريا مع اللاكتوز منتجة اللاكتوسيل يوريا شكل (4 – 12) .والذي يتحلل فيه NH3 بشكل أبطأ .



شكل 4 – 12: اللاكتوسيل يوريا

4 –5– الخواص الكيميائية الرئيسة للاكتوز :

ا– خواص مرجعة : معايرة :

يعد اللاكتوز من السكريات المرجعة نظراً لوجود مجموعة ألدهيدية حرة، فهو يرجع كاشف فهلنغ (كبريتات النحاس القلوية) . وهذا هو مبدأ تقدير السكريات .
القوة الإرجاعية للاكتوز أضعف من القوة الإرجاعية للغلوكوز (70 غ من الغلوكوز ترجع سائل فهلنغ بمقدار ما يرجعه 100 غ من اللاكتوز) . وترتفع القوة الإرجاعية للاكتوز عند تهدمه بوساطة الحموض وتصبح مساوية للقيمة الأصلية ×1.37 .
بدأت الطرق اللونية تحل محل الطريقة السابقة، وهي تعتمد على تفاعل اللاكتوز مع بعض المواد العضوية، نواتج هدم السكريات المرجعة في وسط حمضي شديد (تفاعل بيال مع الأرسينول، التفاعل مع الأنثرون).

كما يستخدم حالياً الكروماتوغرافيا الغازية، حيث تتحول السكريات في هذه الطريقة إلى شكل طيار، كما تستخدم الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC لهذا الغرض أيضاً .

ب – التحلل الكيميائي :

يعد اللاكتوز من السكريات الثابتة لحد ما تجاه العوامل الكيميائية، وهو يتحلل بوساطة الأحماض إلى مكونيه الأساسين :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \Longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

غلوكوز غالاكتوز

يتحلل السكروز بسرعة أكبر من اللاكتوز، ولا يتأثر اللاكتوز بالظروف المطبقة لتقدير السكروز. وهذه الناحية هامة عند تحليل نواتج الألبان المحلاة وخاصة الحليب المكثف المحلى

يعد التحلل الحمضي وسيلة لتحلل اللاكتوز في محاليله كالمصل، أو في الرشاحة الناتجة عن ترشيح الحليب باستخدام ضغط. ولكن الطرق الأنزيمية بدأت تزاحم طرق التحليل الحمضي هذه .

ج– التفاعل مع المواد الآزوتية :

يتفاعل اللاكتوز مع مواد كيميائية مختلفة، بوساطة الوظيفة الألدهيدية، ويحتوي الحليب على عدة مواد آزوتية (أمونياك – أحماض أمينية .....) قادرة على التفاعل مع اللاكتوز، ويتم التفاعل على عدة مراحل يطلق على مجموعها (تفاعل ميلارد) وهو في الحقيقة مجموعة من التفاعلات المعقدة تؤدي بالنهاية إلى تشكل مركبات مكثفة، مرجعة وذات لون بني، وهذا هو سبب تلون الاطعمة باللون اللبني، مع انخفاض القيمة الغذائية للبروتينات .

والجدير بالذكر إن هناك عدة عوامل أخرى تعطي نتائج مشابهه لتفاعل ميلارد، ولكن التفاعل الأخير أكثر أهمية لأنه يحتاج لطاقة تنشيط ضعيفة لحدوثه، وفي بعض الحالات لا يحتاج لتحريض خارجي .

تتم المرحلة الأولى من التفاعل بتشكل مركب إضافة إلى المجموعة – NH – CH_2 – CO –CHOH، ثم تشكل قاعدة شيف (Schiff)بعد نزع الماء من هذا

المركب ،ثم يحصل إعادة ترتيب للمجموعة، تسمى ترتب أمادوري amadori وينتج عنه وسيط هام هو أمينو دي أوكسي سيتوز amino – désoxycétose والحاوي المجموعة NH –CH2 – CO – CHOH يجري فيما بعد الأنقسام ونزع الماء من هذه المجموعة ويتشكل بالنتيجة ألدهيدات وكيتونات مؤلفة من 3–4 ذرات كربون، ومشتقات الفورفورال، تعطي هذه النواتج، بارتباطها مع الأحماض الأمينية (تفاعل ستريكر STRECKER) غاز CO2، أمينات، ألدهيدات قصيرة . يتكاثف المركبان الأخيران وتحدث في النهاية بلمرة ليعطيا الأصبغة الملونة . تحرض تفاعلات ميلارد بوساطة المعادن كالحديد والنحاس والفوسفات كما تزداد سرعة التفاعلات برفع درجة الحرارة، كما إن للرطوبة تأثيراً هاماً في المواد غير الحاوية ماء، وتؤدي هذه التفاعلات إلى حدوث الظواهر التالية :

1– انخفاض ال pH

2 – إنطلاق CO2

3 – تشكل مركبات مرجعة

4 – تشكل مركبات لها خاصية الفلورة وتمتص الأشعة فوق البنفسجية بقوة (مركبات كربونيلية) .

5 – انخفاض إنحلالية البروتينات .

6 – تلون بني .

7 – طعم الكراميل .

يكون التفاعل سريعاً في الحليب الساخن، أما في الحليب المجفف فيكون بطيئاً ويحدث في أثناء التخزين . تتفاعل مجموعة أمينية من الليزين مع المجموعة الألدهيدية للاكتوز، ويتشكل مركب مرجع شديد، ويختفي تأثير كل من المركبين ويفقد الليزين قيمته الغذائية كحمض أميني ضروري ميلارد . تكون سرعة التفاعل عظمى في الحليب المجفف عند احتوائه على 60 –70 % (رطوبة نسبية) .

وللحد من تفاعل ميلارد يوصى بما يلي :

1 – استخدام حرارة منخفضة ما أمكن .

2 – إزالة الحديد والنحاس من الأوعية المستخدمة .

3 – حفظ النواتج الجافة بجو جاف .

د – ادمصاص اللاكتوز لمواد منخفضة الوزن الجزيئي

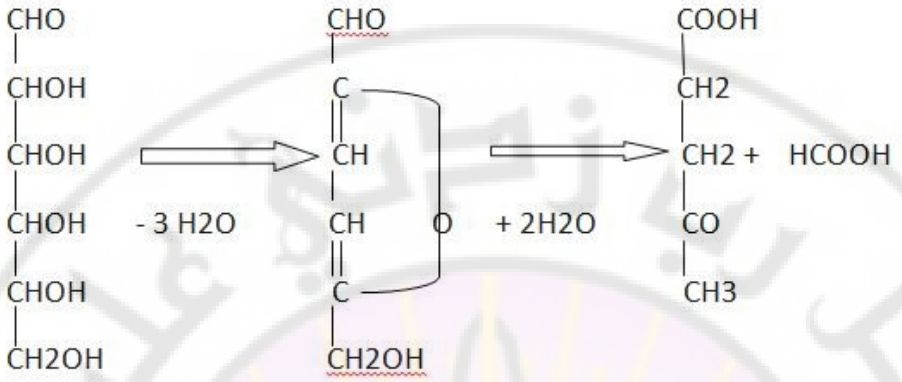
يـرتبط اللاكتـوز ارتباطـاً ثانويـاً بقـوى ضـعيفة كقـوى فانـدرفالس، روابـط هيدروجينية، مع مواد مختلفة ولهذه الظاهرة أهمية تطبيقية لأنها تشرح قابلية اللاكتوز لتثبيت مواد النكهة، وتختلف شدة ادمصاص المواد الكيميائية على اللاكتوز بحسب طبيعة المادة الكيميائية حيث تدمص الكحولات بسرعة ثم يليها الأسترات فالكيتونات والمواد ذات النواة العطرية .

4 – 6– تهدم اللاكتوز بالحرارة :

يخسر اللاكتوز ماء التبلور على درجة حرارة 110 –130 مْ، ويصبح أصفر اللون على درجة حرارة 150 مْ، أما على درجة حرارة أعلى من 175 مْ فيكتسب لوناً بنياً ويشكل الكراميل .

يحصل الأسمرار في الحليب المسخن على درجات حرارة أقل من الدرجات السابقة، حيث يكون الحليب المعقم على درجة 120 مْ لمدة 20 دقيقة ذا لون أسمر خفيف ويظهر فيه الطعم الشائط الذي يختلف عن طعم الكراميل. قبل ظهور الأسمرار في الحليب، يتشكل معقد بين الكازئين واللاكتوز (التسخين لمدة ساعة على 97 مْ مثلاً). وعلى درجة حرارة أعلى يتهدم المعقد ويظهر الأسمرار (على درجة حرارة 120 مْ لمدة 10 دقائق مثلاً) .

إن تسخين الحليب لدرجات حرارة عالية يؤدي إلى تشكل نواتج حمضية ويتبين فيما بعد حدوث التفاعلات التالية :



هيدروكسي ميثيل فورفورال مادة غير ثابتة فهي تتفكك وتعطي بشكل رئيس حمض اليفوليك وحمض النمل، ويمكن إن يكوّن بسهولة مركبات قابلة للتكاثف وذات تأثير في حدوث تفاعلات ميلارد كما أسلفنا .

بالإضافة لهذه الأحماض يتشكل أيضاً بعض الألدهيدات والكحولات، بالمقابل فالتسخين يؤدي إلى تكوين مواد مرجعة شديدة ، وتتمثل بوجود جزيئات تحوي المجموعات C(OH) = C (OH كما في حمض الأسكوربيك .

تساعد الأحماض المتشكلة في أثناء التسخين على نمو البكتريا المنتجة لحمض اللبن.

4 –7–التحولات الكيميائية والحيوية للاكتوز :

أ – تحلل أنزيمي :

لا يدخل اللاكتوز مباشرة في دورة الاستقلاب ولكن مكوناته الأساسية (غلوكوز + غالاكتوز) المفسفرة تدخل في هذه الدورة، هذا يعني إن اللاكتوز يحتاج لعملية هدم لكي يتمكن من الدخول في العمليات الحيوية في الجسم.

يتهدم اللاكتوز بوساطة أنزيم بيتا غالاكتوزيداز βGalactosidase والمعروف باسم اللاكتاز lactase، كما يقوم بذلك أنزيم بيتا –6– فسفور– غالاكتوزيداز

β –Galactosidase6p–. كان وجود اللاكتاز في الحليب مجالاً للدراسة خلال مدة طويلة من الزمن، ويعتقد بوجوده في الحليب بكميات ضعيفة، ويتم إفرازه بوساطة الضرع. يفتقر بعض الناس إلى أنزيم اللاكتاز، وهذه نقطة هامة جداً عند تغذية هؤلاء الناس على منتجات الألبان .

أصبح التحلل الأنزيمي للاكتوز عملية صناعية هامة ويستخدم لهذا الغرض لاكتاز الخمائر ولاكتاز فطرية .

يقوم الأنزيمان بالعمل نفسه ومع هذا فلهما خواص مختلفة، حيث تنشط لاكتاز الخمائر في وسط معتدل على 35 مْ وتتهدم بسرعة بحرارة أعلى من 40 مْ، بينما تنشط اللاكتاز الفطرية في وسط حامضي (pH 4.5) وعلى حرارة مرتفعة نسبياً (45 – 50 مْ) . وتقاوم درجات الحرارة المرتفعة نسبياً، فهي تقاوم حرارة البسترة أحياناً. ويتوقف نشاط هذه الأنزيمات بوجود المعادن الثقيلة .

ب – التحول إلى حمض اللبن والتخمرات الثانوية :

يتحول اللاكتوز إلى حمض لبن بفعل أنواع من البكتيريا، ولهذا التحول أهمية كبرى ويتم وفق المعادلة التالية :

$$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 4CH_3CHOHCOOH$$

حمض اللبن

في الحقيقة إن تحول اللاكتوز إلى حمض لبن عملية معقدة جداً، ويلاحظ ارتفاع بطيء للحموضة في البداية ثم ترتفع بسرعة فيما بعد (حسب درجة الحرارة) . ويتباطأ التحول عندما تصل نسبة حمض اللبن 1%، وفي هذه اللحظة يكون 25% من اللاكتوز قد تهدم. وترجع ظاهرة التباطؤ هذه إلى تأثير حمض اللبن في الحد من نشاط البكتيريا، حيث لوحظ إن التحول يستمر بشكل طبيعي عند تعديل حموضة الوسط حتى التحول الكامل للاكتوز، وهذا هو مبدأ الإنتاج الصناعي لحمض اللبن من مصل الجبن .

يتخثر الحليب بالحموضة عند وصول نسبة حمض اللبن إلى 0.6 %، على درجة حرارة 20 مْ، حيث يخرب الحمض التوازن بين الحالة الغروية والمحلول ويتحول الكازئين إلى الشكل غير الذائب .

بالإضافة للتفاعل الرئيس، تحدث بعض التفاعلات الثانوية وينتج عنها مركبات ثانوية متعددة، وبشكل عام، ينتج عن تخمر 100 غ لاكتوز بوساطة البكتيريا المنتجة لحمض اللبن متجانسة التخمر 95 غ حمض لبن والباقي CO2، حمض البيوتيريك، أستيل ميثيل كربونيل ..... .يتميز بعض هذه المركبات برائحته القوية المميزة.

من الناحية العملية يجري البحث عن حمض اللبن فقط أو مترافقاً مع بعض المواد ذات النكهة المميزة الخاصة

في صناعة الزبدة يتم العمل لتشكل أستيل ميثيل كربونيل وثنائي الأستيل،حيث يؤدي الأخير دوراً هاماً في نكهة الزبدة، وهو أبسط ثنائيات الأستيل .

$$\underset{\text{أستيل ميثيل كربونيل}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CH_3} + O \longrightarrow \underset{\text{ثنائي الأستيل}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH} + H_2O$$

أما في منتجات الألبان الحمضية، فيؤدي الأست ألدهيد والإيثانول دوراً هاماً في رائحة هذه المنتجات وطعمها وهي تنتج عن حمض البيروفيك، وإن وجود نسبة بسيطة من هذه المواد ضروري لظهور طعم اللبن الرائب ونكهته والنواتج المتخمرة الآخرى، وعلى العكس فإن محتوى الزبدة والقشدة العالي جداً من الإيثانول يؤدي إلى ظهور عيب في الطعم يسمى (طعم اللبن) .

في بعض أنواع الأجبان المفتوحة (غرويير) (Gruyère) ، يتخمر حمض اللبن ويعطي حمض البربيونيك وحمض الخل وغز CO2 الذي يؤدي إلى وجود فتحات في الجبن .

$$\underset{\text{حمض اللبن}}{3CH_3CHOHCOOH} \longrightarrow \underset{\text{حمض البربيونيك}}{CH_3CH_2COOH} + \underset{\text{حمض الخل}}{CH_3COOH} + CO_2$$

ج – التحول إلى كحول :

تفرز بعض الخمائر أنزيم الكربوكسيلاز carboxylase الذي يؤدي إلى تحلل حمض البيروفيك إلى أست ألدهيد، الذي يرجع إلى الإيثانول بوساطة أنزيم يدعى نازعة الهيدروجين الكحولية alcool déshydrogénase ، هذه التحولات أقل حدوثاً من سابقتها نظراً لانخفاض عدد الخمائر القادرة على القيام بهذا التحول ، وهي تحدث عند إلاهمال في بعض النواحي الصناعية ، وهي مزعجة لإنتاجها لبعض الغازات في مرحلة إنضاج الجبن أو القشدة المنتجة بظروف سيئة .

يتم التخمر الكحولي لمصل الحليب على نطاق صناعي في أمريكا، ويليه تخمر خلي للحصول على (خل البكر).

تكون هذه التخمرات مرغوباً فيها أحياناً بالإضافة للتخمر اللبني (إنتاج حمض اللبن) وذلك عند تحضير بعض المشروبات الحمضية ذات الرغوة والحاوية نسبة قليلة من الكحول، كما يحدث في بعض البلدان الشرقية مثل الكيفير kéfir .

د – التحول إلى حمض الزبدة :

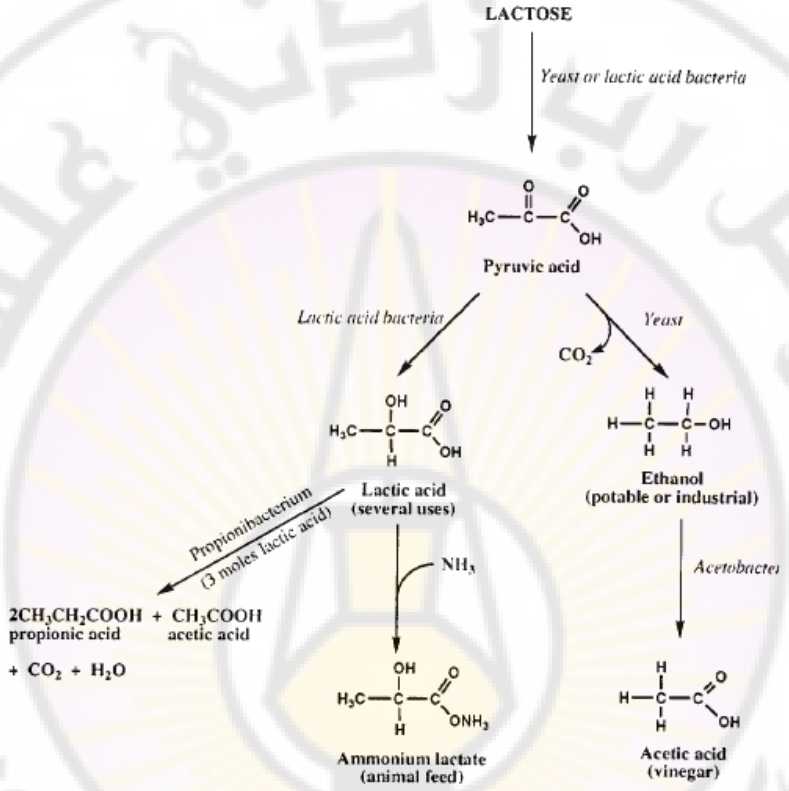
يحدث هذا التحول بدءاً من اللاكتوز أو من حمض اللبن، مع تشكل كمية جيدة من الغازات، يتم في وسط معتدل أو حمضي خفيف .

$$2CH_3CHOHCOOH \longrightarrow C_3H_7-COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

حمض اللبن — حمض الزبدة

يظهر هذا التحول في الحليب أو في المصل الحاوي كمية كبيرة من البكتيريا وخاصة CLOSTRIDIA والبكتريا المنتجة لحمض البربيونيك. إن رائحة حمض البربيونيك الناتجة بالإضافة إلى نواتج التخمر المرافقة تؤدي إلى ناتج غير مقبول. يؤدي هذا التخمر إلى حدوث عيوب هامة في بعض الأجبان المطبوخة، أهمها الإنتفاخ الذي يحصل بسبب تشكل الغازات وخاصة الهيدروجين الذي ينحل بكمية ضعيفة من الماء.

يقترح بعضهم إنتاج حمض البربيونيك بدءاً من مصل الحليب لاستخدامه في بعض الصناعات التركيبية (الكاوتشوك). (الشكل 4-13) .



شكل 4 – 13 : تحولات اللاكتوز

4 - 8- تحضير اللاكتوز صناعياً واستخداماته :

يتم الحصول على اللاكتوز بدءاً من مصل الحليب الناتج عن صناعة الجبن بعد فصل الخثرة. ويتألف من 5% لاكتوزاً، 1 % بروتيناً و 0.5 % رماداً. وتتلخص خطوات التصنيع بما يلي:

1 – ترسيب بروتينات المصل وأملاح حمض الفوسفور بتسخين المصل إلى درجة الغليان مع إضافة أكسيد الكالسيوم .

2 – فصل الراسب المتشكل بالترشيح .

3 – تركيز المحلول الحاوي اللاكتوز بوساطة الحرارة حتى الوصول لمحلول يحتوي 30 % مادة صلبة، ثم يعاد الترشيح لفصل بقايا البروتينات والأملاح التي قد تترسب في أثناء التسخين .

4 – بلورة اللاكتوز بالتبريد وفصل البلورات بالتثفيل على سرعات عالية .

5 – تجفيف البلورات الناتجة .

6 – تنقية البلورات، ويتم ذلك بإذابتها بالماء وإعادة بلورتها من جديد .

كما يمكن الحصول على اللاكتوز النقي باستخدام كروماتوغرافيا التبادل الأيوني، حيث يمرر المحلول الحاوي اللاكتوز على صمغ مشحون كهربائياً وبذلك يتم فصله ثم يتم بعد ذلك تركيزه وتنقيته وتجفيفه .

للاكتوز عدة استعمالات أهمها :

1 – يدخل في تركيب بعض الأغذية الخاصة وفي تعديل تركيب حليب الأبقار لكي يصبح قريباً من حليب الأم.

2 – يدخل في صناعة الأدوية وخاصة غلاف أقراص الأدوية .

3 – يستخدم في التخمرات الخاصة بالحصول على البنسيلين وفي التخمرات المستخدمة في تنمية المزارع البكتيرية المنتجة لحمض اللبن .

4 – في صناعة الحلويات (إنتاج الكراميل) .

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الخامس

5 – العناصر والأملاح المعدنية في الحليب

Les matières minérales

5 –1 عموميات – مظاهر حيوية :

تشكل المادة المعدنية في الحليب جزءاً بسيطاً من مكونات الحليب الرئيسة (الدهن –الغلوسيدات – البروتين)، وهي توجد في أنواع الحليب كافة بنسب تتراوح بين 3 – 12 غ / لتر، ومع ذلك فهي تملك أهمية كبرى نظراً للدور الذي تؤديه في التوازن الفيزيائي للحليب ، ولأنها تشكل أحماضاً مختلفة لهذه المعادن.

إن كمية المادة المعدنية في الحليب ليست ذات أهمية ولا تعني شيئاً، ويجب معرفة الصورة التي تكون عليها هذه المادة وكمية الأنيونات والكاتيونات، ويبين الشكل 5 –1 الحالة التي تكون بها كل من الكالسيوم الفوسفور في الحليب .

الشكل 5– 1 : توزيع الفوسفور والكالسيوم في حليب الأبقار

فوسفور (الوزن الكلي 1 % حليب)			
عضوي		معدني	
استرات فوسفورية فوسفوليبيدات معقد الريبوفلافين 17 % كلي 0.17 % حليب	فوسفوسيرين الكازئين 19 % (كلي) 0.19 % (حليب)	فوسفات ثلاثية الكالسيوم للفوسفوكازئينات + جزء حر 30% (كلي) 0.30 % (حليب)	فوسفات ذائبة Mg K Ca 24 % (كلي) 0.24 % (حليب)
ذائب	غير ذائب (غروي)	غير ذائب (غروي)	ذائب كالسيوم قابل للترشيح فوق العالي 33 % (كلي)

كالسيوم مرتبط مع الكازئين 21 % (كلي) 0.21 % (حليب)	فوسفات ثلاثية الكالسيوم أملاح الكالسيوم للفوسفوكازئينات + جزء حر غير متشردة 46% (كلي)، 0.60% (حليب) سترات ،فوسفات 21.5 % (كلي) 0.28 % (حليب)	شوارد كالسيوم Ca ++ 11.5 %(كلي) 0.15 % (حليب)
عضوي	معدني	
كالسيوم (كالسيوم 1.3 % من الحليب)		

يبدو واضحاً إن المواد والعناصر المعدنية تتوافر على عدة أشكال ذائبة أو غير ذائبة (غروية). ويبين الجدول 5 –1 التركيب المعدني المتوسط لحليب الأبقار والإنسان من العناصر الرئيسة والكبرى.

يحوي حليب الإنسان على كميات أقل من المعادن مقارنة مع حليب الأبقار، ومن المعروف إنه كلما زادت كمية الأملاح في الحليب كلما ازداد نمو أفراد النوع عند الحيوانات .

للعليقة تأثير ضعيف في محتوى الحليب من المعادن، حتى لو كان هناك نقص في محتواها من العناصر بالكالسيوم والفوسفورخاصة، ويلاحظ عند الأبقار ذات الإنتاج العالي من الحليب والمغذاة على عليقة فقيرة بالمعادن ، إنها تعطي حليباً عادياً ويحوي النسبة نفسها من العناصر، ولكن يشاهد بعد مدة من الزمن انخفاض إنتاج هذه الأبقار. يتغير محتوى الحليب من المعادن قليلا خلال فترة الحلابة عدا

المغنيزيوم، فينخفض محتوى الحليب من البوتاسيوم بشكل مستمر حتى نهاية فترة الحلابة، وعلى العكس يرتفع محتواه من الصوديوم حتى نهاية هذه الفترة، ومن المعروف إن محتوى الحليب من الصوديوم والبوتاسيوم متعاكس.

جدول 5 – 1 : تركيب حليب الإنسان والأبقار من العناصر الرئيسة وحمض الليمون غ / 1000 غ حليب .

	حليب الإنسان	حليب الأبقار
K	0.6	1.5 – 1.2
K2O	0.8	2.2 - 1.8
Na	0.17	0.47 – 0.35
Na_2O	0.25	1.5 – 1.1
Ca	0.3	1.3 – 0.9
CaO	0.42	2.2 – 1.6
Mg	0.04	-
MgO	0.07	-
P	0.16	1.7 – 0.75
P_2O_5	0.40	2.9 – 1.25
Cl	0.45	1.1 – 0.7
Na Cl	0.75	2.7 – 1.15
S	0.15	-
حمض الليمون	0.8	2.2 – 1.2
رماد	2.5	-

أما بالنسبة للكالسيوم والفوسفور فإن التغيرات تكون أقل. يحوي مصل الحليب على كمية أكبر من الفوسفور والكالسيوم من تلك التي في الحليب .

5 – 2 – رماد الحليب : تقدير المادة المعدنية للحليب .

أ – الترميد l'incinération

يقدر محتوى الحليب من المادة المعدنية عادة بوساطة الترميد. يحوي حليب الأبقار 7 – 8.5 غ /لتر مادة مرمدة، وهي لا تمثل مجموع أملاح الحليب في حالتها الطبيعية، حيث تكون نسبة الأملاح أكبر بقليل من هذه الكمية وتقدر ب 8 – 10 غ / لتر حليب الأبقار .

من المعروف إن تفاعل الحليب حامضي خفيف، بينما يلاحظ إن تفاعل المادة المرمدة يكون قلوياً واضحاً، هذا يعني إن الأملاح قد تعرضت لتغيير هام في التوازن القاعدي الحمضي في أثناء الترميد. ويكون هذا التغيير ثابتاً تقريباً.وكما يلاحظ فقدان للعناصر الطيارة، وهذا يعتمد على درجة حرارة الفرن، حيث يلاحظ فقدان اليود بالكامل، أما الكلوريدات القلوية فتبقى ثابتة على درجة 550 مْ وتتطاير على درجة حرارة أعلى من هذه الدرجة .

كما تتهدم السترات بشكل كامل، وتتشكل الكربونات بتفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن هدم المواد العضوية مع القواعد، كما تتشكل الفوسفات والكبريتات من الفوسفور والكبريت الذي يدخل في تركيب البروتينات والذي لم يكن موجوداً على صورة أملاح من قبل .

تعد عملية الترميد من الطرق الجيدة لتقدير العناصر الموجودة بكميات ضئيلة جداً في الحليب .

ب – تقدير المعادن :

1 – طرق كمية : باستخدام المعايرة، كتقدير الكلور بواسطة نترات الفضة حسب chapantier و vohlard، وتقدير الكالسيوم بوساطة المعقدات والميروكسيد .

2- الطرق الضوئية: وهي تعتمد على تشكيل معقدات ملونة مع المعادن، وتقاس شدة اللون بمقياس الطيف الضوئي ضمن المجال المرئي للضوء. فيشكل الفوسفور مثلاً معقداً أزرق اللون مع الموليبدينوم ، كما يقدر النحاس أيضاً بهذه الطريقة باستخدام كواشف مختلفة مثل ثنائي ايثيل ثنائي تحت كاربامات الصوديوم، وبشكل عام تتم المعايرة بهذه الطرق بعد هضم حمضي للمادة العضوية.

3 – مقياس الامتصاص الذري ومقياس الانتشار الذري: يشكل مقياس الامتصاص الذري الطريقة السائدة بتقدير العناصر المعدنية في نواتج الحليب، ومع هذا فإن مقياس إنتشار الأشعة الذرية والذي كان يسمى سابقاً مقياس طيف اللهب، يستخدم في تقدير المعادن كالكالسيوم والقلويات.

– يعتمد مقياس الامتصاص الذري على قدرة الذرة على امتصاص الطاقة الناتجة عن فوتونات ذات تردد مميز للعنصر المقدر، وفيه يتحول العنصر إلى حالته الذرية .

– في مقياس الانتشار الذري يستخدم اللهب أو البلازما في تحريض العناصر.

والبلازما هي غاز متأين لدرجة عالية ومعتدل كهربائياً، وفي هذا النموذج يتم الجمع بين فائدة الحرارة المرتفعة واللهب، ويسمح بتقدير العناصر القلوية وعناصر أخرى يصعب تحريضها بوساطة اللهب فقط . ويعطي هذا الجهاز نتائج جيدة ومشابهه لجهاز اللهب، ويمكن أن يقدر نحو 20 عنصراً بوقت واحد.

4 – الطرق الكهربائية : تعتمد هذه الطرق على استخدام الكترود متخصص أو الالكترود الزجاجي الكلاسيكي، حيث يتشكل كمون كهربائي رداً على نشاط أيونات الهيدروجين في المحلول . يشكل الالكترود المتخصص لأيون معين كمون نسبي لنشاط هذا الأيون، يتناسب مع تركيز الأيون نفسه، وتعتمد حساسية الطريقة على نمط الأيون المقدر وعلى التداخل مع أيونات أخرى والتي تكون أحياناً كبيرة.

5 – 3 – الأملاح الذوابة :

تتم دراسة الأملاح الذوابة للحليب وتقديرها في رشاحة الحليب، أو في مصل الحليب الناتج بعد تخثر الحليب بوساطة المنفحة، ويعد مصل الحليب أكثر تمثيلا لحالة الأملاح في الحليب من الرشاحة الناتجة عن ترشيح الحليب عبر أغشية معدة لهذا الغرض، حيث لوحظ إن نقطة تجمد و pHالرشاحة تختلف عنها في الحليب نفسه، ينتج هذا الاختلاف عن حجز قسم من الأملاح بوساطة الأغشية المستخدمة في الترشيح وخاصة الكالسيوم وحمض الليمون (4.5 من هذه الأملاح تحجز على الفلتر) .

تشكل الكلوريدات القسم الأكبر من الأملاح الذوابة غير المرتبطة، ويعبر عنها بكلور الصوديوم وتقدر وسطياً ب 0.18 % من الحليب . ترتفع نسبة الأملاح الذوابة في الحليب غير الطبيعي الناتج عن حيوان مريض ، ويستخدم اختبار الكلوريدات في الكشف عن مرض التهاب الضرع للحيوان . ولقد بينا سابقاً أن للصوديوم والكلور دوراً في تأمين توازن الضغط الحلولي للحليب.

يلي الكلوريدات من حيث الاهمية، الفوسفات الكلية للحليب، وهي على شكل فوسفات ثنائية الصوديوم وتمثل 0.15 % من الحليب.
يكون القسم الأعظم من الكبريت مرتبطاً مع البروتينات، وهناك قسم ضئيل من السلفات في الحليب، أما اليودات والبرومات والفلورات فهي توجد على شكل آثار .

سترات الكالسيوم قليلة الانحلال، والقسم المنحل يكون على شكل محلول خفيف. يعتقد بوجود كل من الصوديوم والبوتاسيوم على شكل محلول متأين، ولم يعثر عليهما بشكل غروي في الحليب، وهذا لا ينطبق على الكالسيوم المغنيزيوم. يحتوي الحليب على كميات ضئيلة من النترات تقدر ب 0.1 – 0.2 مغ / كغ . ولا يرتفع محتوى الحليب من النترات إلا بشكل قليل، عند تغذية الأبقار على عليقة غنية بالنترات، حيث ترجع النترات بوساطة بكتيريا الكرش إلى نتريت ثم إلى أزوت وأمونيا .

5 – 4 – الفوسفور والكالسيوم :

أ – المظاهر الفيزيا – كيميائية :

يشكل هذان العنصرإن الجزء الرئيسي من المعادن الغروية، وهذه صفة مميزة للحليب شكل 5 – 1، ويشارك المغنيزيوم بجزء بسيط، فهو يوجد بنسبة بسيطة على حالة غروية أقل ب 6 مرات من كمية الكالسيوم الغروية، كما يرتبط حمض الليمون بهذه العناصر. والجدير بالذكر إن 2/3 الكالسيوم وأكثر من 1/2 الفوسفور توجد على شكل معقد يسمى فوسفو كازئينات الكالسيوم.

كما يوجد الفوسفور في الحليب على شكل مركبات فوسفورية عضوية بنسب بسيطة مثل الليسيثين، الأسترات، هكسوز فوسفوري، نيوكليوتيد ... يمكن للكالسيوم إن يتحول من الشكل الذائب إلى الشكل الغروي ويؤدي هذا التحول دوراً هاماً في ثبات الحليب .

تدل زيادة الشكل المنحل للكالسيوم على عدم ثبات الحليب ويتجلى هذا إما في أثناء التسخين (تخثر الحليب المعقم المركز) أو في أثناء التخثر الأنزيمي بالمنفحة (قصر زمن التخثر). يساعد التسخين على تقليل الشكل الذائب للكالسيوم، إذا كانت المعاملة الحرارية مرتفعة، كما نحصل على الحالة نفسها عند تركيز الحليب بالتبخر، حيث إن بسترة الحليب المركز على 75 مْ لمدة 30 ثانية تؤدي لانخفاض النسبة المئوية للكالسيوم الذائب بمقدار 10 تقريباً .

تزيد حرارة التسخين المعتدل للحليب الطبيعي غير الحامض (حرارة البسترة) من ثبات البروتينات، حيث يترسب الحليب ذو اللون الأسمر بشكل سيء بالمنفحة. كما إن وجود حمض الليمون (يشكل معقد مع الكالسيوم) يؤدي إلى التأثير في توازن الكالسيوم ويقلل من الشكل الذائب له .

ب – المظاهر الحيوية :

يتعلق محتوى الحليب من الكالسيوم بأسباب وراثية وهو يتبدل بشكل كبير، كما إنه يرتبط بمحتوى الحليب من البروتينات وبالمادة الدهنية .

تؤدي إصابة الضرع بآلامراض إلى انخفاض محتوى الحليب من الكالسيوم والفوسفور مع زيادة موازية في الصوديوم، ويحدث ذلك أيضاً عند إزعاج الحيوان أو عند ارتفاع درجات الحرارة .

يحوي الحليب كميات كبيرة من الفوسفور والكالسيوم مقارنة بالدم .إن وجود قسم هام من هذه المعادن على شكل غروي لا يؤثر إلا بنسبة ضئيلة في الضغط الأسموزي، وهذا يفسر وجود هذه الكمية الكبيرة من هذه العناصر في الحليب .

تشكل المذيلات عاملا في تغذية الصغار فهي سهلة الهضم ويمكن امتصاص الفوسفات والكالسيوم والمغنزيوم بسهولة .

5 – 5 – العناصر المعدنية الصغرى :

أ – العناصر الصغرى :

يجب إن نميز بين العناصر الصغرى العادية (Zn، Fe ، Cu ، Mn) والعناصر الصغرى الناتجة عن التلوث (P، Gd، Hg ،As). لا شك إن هذه العناصر ضرورية لجسم الإنسان لأنها تشارك في نشاطها الأنزيمي، ولكنها تصبح سامة عند زيادتها على حد معين وعندها تعمل على إيقاف نشاط بعض الأنزيمات.

ب – أشباه المعادن :

1 – اليود : يحوي الحليب كمية ضئيلة جداً من اليود (0.01 – 0.3) مغ /كغ، ومن الصعب تحديد قيمة دقيقة له في الحليب لأن كميته في الحليب تتأثر بشكل كبير بمحتوى العليقة منه .ويمكن إن يتلوث الحليب باليود نتيجة لاستخدام المطهرات اليودية المستخدمة في تطهير الضرع أو آلات الحلابة، ويزداد التلوث بازدياد تركيز اليود في هذه المواد، كما تزداد كمية اليود في الحليب نتيجة تغذية الحيوانات على إضافات معدنية مركزة، وكذلك نتيجة استخدام الأحجار الملحية الحاوية لليود وتقديمها للحيوان.

يعد اليود من العناصر الصغرى الضرورية ميلارد والحيوان معاً والتي تصبح ضارة عند زيادتها على حد معين، ولكنه لا يعد ملوثاً خطراً.يرتبط اليود بشكل

جيد ببروتينات الحليب، فعند فصلها من المحلول تتخلص من 2/3الكمية الأصلية للحليب .

2_ السيلينيوم : يعد السيلينيوم من أشباه المعادن الضرورية والسامة جداً فهو يؤدي دوراً هاماً في تفاعلات الأكسدة . ويقدر المحتوى المثالي في الغذاء بحدود 0.1 – 2 جزءاً بالمليون .

يتبدل محتوى حليب الأبقار من السيلينيوم، وأشار بعضهم إلى إن الحليب يحوي 0.027 جزءاً بالمليون وأشار آخرون إلى احتوائه على 0.011 جزءاً بالمليون .وتبين إن الكازئين يحد من سمية هذا العنصر.

3- يحوي الحليب كميات ضئيلة من السليسيوم تقدر ب 1 – 6 أجزاء بالمليون، وكميات من الفلور والبروم بحدود 0.15 جزءاً بالمليون لكل منهما .

- المعادن عدا Fe- Cu – Mn :

1- يعد التوتياء من أكثر العناصر النادرة وفرة في الحليب، يحوي الحليب وسطياً 4 أجزاء بالمليون وبمدى يتراوح بين (3- 6 أجزاء بالمليون) ويحوي اللبأ كميات أكبر من ذلك .

يحوي الحليب خالي الدسم كمية التوتياء نفسها الموجودة في الحليب كامل الدسم، فهو لا يرتبط بالمادة الدهنية للحليب .يرتبط الأكبر من التوتياء مع الكازئين، ويعتقد إن هناك نوعين من الارتباط، حيث ينفصل قسم منه بعملية ديلزة بسيطة، أما الجزء الباقي فلا ينفصل إلا بتحميض الوسط حتى pH 2 . ويشكل القسم غير المرتبط نحو 12 % وهي توجد في رشاحة الحليب . يصبح التوتياء ساماً عند زيادته إلى حد كبير جداً . ويدخل هذا المعدن في تركيب بعض الأنزيمات المحللة للببتيدات والتي تفصل حمضاً أمينياً طرفياً (اكزوببتيداز)exopeptidase.

2- يعد الرصاص من المعادن السامة القليلة الوجود في الحليب، فهو يوجد بنسبة وسطية قدرها 0.05 جزءٍ بالمليون عند إنتاج الحليب في شروط عادية، وعند إعطاء الحيوان عليقة عادية أيضاً.وقد تصل النسبة إلى جزء واحدٍ بالمليون نتيجة

تلوث الحليب بالرصاص، حيث يستخدم هذا العنصر بكثرة في الأدوية البيطرية. بينت الدراسات إن تناول الحيوانات للاعشاب التي تنمو بجإنب الطرقات والغنية بالرصاص الناتج عن بنزين السيارات، يؤدي إلى زيادة نسبته في الحليب .

3- يعد الكاديميوم والزئبق من العناصر السامة جداً، وهما يوجدإن بكميات ضئيلة جداً في الحليب، يوجد الكاديميوم بنسبة تتراوح بين 0.5 – 30 جزءاً بالبليون، والزئبق بكمية تتراوح بين 0 – 1 جزءاً بالبليون. إن مرور هذه العناصر من البقرة للحليب محدود جداً، يرتبط الكاديميوم ببروتينات الحليب عن طريق المجموعة SH، أما الزئبق فالقسم الأعظم يرتبط بالبروتينات أيضاً ولكن قسماً منه (15 –20 %) يوجد في غلاف الحبيبة الدهنية .

4- يحوي الحليب الالمنيوم بنسبة 1 جزءاً بالمليون وعلى الكروم 0.03 جزءاً بالمليون الموليبدينوم 0.07 جزءاً بالمليون ويدخل الأخير في تركيب الزانثين أكسيداز.

5- 6 – الحديد والنحاس والمنغنيز:

تنبع أهمية هذه العناصر من إنها تساعد على بعض تفاعلات الأكسدة، وهي عناصر صغرى ضرورية ولكنها خطرة من الناحية الصناعية وعند وجودها بنسبة عالية في الحليب ومشتقاته خاصة.

ويبين الجدول 5 –2 نسبة وجود هذه العناصر في الحليب وبعض مشتقاته .

جدول 5- 2 : محتوى الحليب وبعض منتجاته من الحديد والنحاس والمنغنيز

	حديد	نحاس	منغنيز
حليب	2.4 – 1.5	0.8 – 0.2	0.03 – 0.01
حليب مجفف	15 – 6	8 – 2	0.2
زبدة عادية	1 – 0.3	0.2 – 0.05	
قشدة صناعية	2.5 – 1.5	1.5 – 0.1	
جبن كممبرت	8	1.2	

تؤثر شروط إنتاج الحليب وشروط الحلابة في محتواه من النحاس والحديد، ويكون التلوث محدوداً جداً عند استخدام الفولاذ غير القابل للصدأ .

من الصعب تحديد قيمة النحاس والحديد الطبيعي (غير ناتج عن التلوث) في الحليب، وقد تم الحصول على نتائج أقل بكثير من تلك المدونة في السطر الأول من الجدول 5–2 . حيث وجد إن الحليب يحوي 0.2 جزءاً بالمليون من الحديد و 0.03 جزءاً بالمليون من النحاس، كما وجد إن هناك اختلافاً بين حليب الأبقار المختلفة، وهذا يفسر اختلاف قابلية أكسدة دهن حليب هذه الأبقار .

تختلف كمية النحاس في الحليب حسب فترة الحلابة، فكميته في اللبأ أعلى ب 2– 5 مرات من كميته الموجودة في الحليب .

يعتقد بعض الباحثين إن النحاس يمر من العليقة إلى الحليب، ولكن بعضهم الآخر لا يعتقد ذلك، كما تتبدل كمية النحاس بحسب الفصل، حيث وجد إن نسبته تزداد في الربيع .

يكون النحاس في الحليب مرتبطاً مع البروتينات بشكل طبيعي وليس على شكل أيوني ولا يمكن ديلزته، وقد يرتبط النحاس بغلاف الحبيبات الدهنية على درجات مختلفة من الحموضة، أما النحاس الناتج عن التلوث فيرتبط بالبروتينات.بعد خض القشدة ، تحتفظ الزبدة الناتجة ب 1/4 أو 1/2 النحاس الموجودة في القشدة .

يحوي الحليب كميات قليلة من الحديد (الطبيعي)، غير كافية لسد حاجة الحيوان، ولا يمكن زيادة نسبته في الحليب عن طريق إضافته للعليقة، أما فيما يتعلق بالحديد الناتج عن التلوث فهو لا يسلك سلوك الحديد الطبيعي، ويكون المنغنيز في الحليب بكميات ضئيلة جداً، وتتميز كميته بشكل كبير بحسب فصل السنة، فهي ترتفع في حليب الربيع مقارنة مع حليب الصيف، وهو يشارك في عمل بعض الأنزيمات.

ومشكلة الحديد والمنغنيز في أثناء غسيل الزبدة بما يحويه الماء من نسبة عالية من هذه العناصر، وتعد المياه ضارة وخطرة الاستعمال عندما يصل تركيز هذه العناصر

إلى 0.4 مغ حديداً / لتر و 0.1 مغ منغنيزاً / لتر ، ويصبح من الضروري التخلص من هذه العناصر .

5 – 7 – تعديل التركيب الملحي :

أ – الهدف : يتجلى الهدف من هذه العملية بعدة نواحٍ :

1 – تقليل كمية الكالسيوم الأيوني بهدف زيادة ثبات الحليب تجاه التسخين .

2 – خفض محتوى الصوديوم لإنتاج بعض أنواع الحليب المعدة لعمل الريجيم . .

3 – إزالة الملوحة من المصل للاستخدامات الغذائية وتحضير البروتينات .

4 – تحضير بعض الأنواع الخاصة بالأبحاث .

5 – إزالة الحموضة من الحليب

6 – إزالة التلوث بالعناصر المشعة .

يمكن تقليل الشكل الأيوني لمعدن ما باستخدام عملية المخلبة، عن طريق إضافة مواد كيميائية، ولكن هذه العملية غير قانونية، ويمكن بهذه العملية تقليل أيونات الكالسيوم .ويمكن استخدام بعض المواد القادرة على عمل معقدات، حيث تستخدم السترات في المخابر فقط، وهي تقوم بمسك الكاتيونات بصورة إنتخابية، ويمكن استخدام مواد أخرى مثل الفرسينات أو EDTA (أيثيل ثنائي أمين رباعي حمض الخل) بهدف إجراء التحاليل .

ب – التبادل الأيوني :يمكن تحقيق التبادل الأيوني باستخدام مواد صلبة غير ذوابة ولكنها متأينة في وسط مائي، مثل السيليكات الطبيعية، وهي نادرة الاستخدام في الوقت الحاضر.يجري في الوقت الحاضر إعداد مبادلات أيونية بقدرة محددة بشكل جيد، حيث يتم تطعيم مجموعات نشطة على مواد داعمة مختلفة كالصمغ التركيبي، سليلوز، السيليس المسامي ...، حيث يمكن عد بعضها أحماضاً غير ذائبة وبعضها الآخر قواعد غير ذائبة مثال:

- مبادل كاتيوني :

سلفوني $R - SO3 - H$ (حمض قوي) أو كربوكسيلي $R - COO - H$ (حمض ضعيف)

- مبادل إنيوني :

أميني $R - NH3 + OH$ (قاعدة ضعيفة)

أمونيوم رباعي $R -(RRR) N+OH$ (قاعدة قوية)

لمبادلة الصوديوم بأيونات أخرى، نعمل على تحرير السائل الحاوي الصوديوم على عمود من الصمغ السلفوني على شكل ملح إذا تم تعديل الملح مسبقاً بمزيج من K^+، Mg^{++}، Ca^{++} بالنسبة نفسها الموجودة في الحليب، وبهذا يمكن تقليل كمية الصوديوم إلى 1/10. (0.05 غ/لتر). إن مبادلة الكالسيوم بوساطة معدن قلوي يجب إن يتم بحذر لتجنب ارتفاع ال pH ولهذا يستخدم مزيج من الصمغ .يمكن إزالة الأيونات من دون استخدام مبادل أيوني، وذلك باستخدام مزيج من الصمغ القاعدي OH^- والحامضي H^+ .ولإزالة الأيونات من مصل الحليب، يستخدم بشكل متتابع صمغ حمضي قوي وصمغ قاعدي خفيف وبذلك يمكن التخلص من 80 –90 % من الأملاح، ويتم فقدان 6 –9 % من الآزوت الكلي .

ج – تنقية الحليب من العناصر المشعة :

يمكن التخلص جزئياً أو كلياً من العناصر المشعة التي يمكن إن تلوث الحليب عند وقوع حوادث نووية وخاصة السترانشيوم المشع.يرتبط قسم كبير من السترانشيوم مثل الكالسيوم بالكازئين مع الفوسفوكازئينات. تبلغ نسبة السترانشيوم الذائب على درجة حموضة الحليب الطبيعية 20% أي بدرجة أقل من الكالسيوم التي تبلغ 20 –35 %. وبهذه الحالة فإن التبادل الأيوني يكون محدوداً، ولكنه يكون كاملا على pH 5.2. فمن المعروف إنه كلما إنخفض ال pH تترسب كمية أكبر من الأيونات على الصمغ. ويفضل إجراء ذلك باستخدام حمض الليمون الذي يفي بالغرض بشكل أفضل

من حمض كلور الماء. وتتم إعادة ال pH في نهاية العملية باستخدام البوتاس قبل البسترة.

ويمكن استخدام جهاز يحوي طبقتين من الصمغ كربو كسيلي ثم سلفوني، ولا ينخفض ال pH بهذه الطريقة عن 6.2 وهذا يجنبنا خسارة فيتامينات .

5-8 – الترشيح باستخدام أغشية خاصة، وبعض أنواع الهلام :

يمكن باستخدام بعض الأغشية والهلام من فصل جزئي للأملاح، فهي تشكل نوعاً من الفلتر العادي والذي يفصل جزيئات موجودة في سائل ما. وقد تقدمت صناعة الأغشية بشكل كبير في السنوات الأخيرة لاستخدامها لهذا الغرض .

أ – صناعة أغشية ذات مسام نظامي محدد بدقة على شكل فلم رقيق أو على شكل إنبوبي .

ب – تحديد ما يسمى (معدل الحجز) أو معدل التوقف للأغشية حيث تكون قريبة من بعضها، لكي تتمكن من فصل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي القريبة من بعضها .

ج –اختيار مواد متغيرة قادرة على مقاومة التسخين ويمكن تعقيمها، ومقاومة لفعل المواد الكيميائية (أحماض، قواعد) .

د – الحصول على تركيب مقاوم للضغط المرتفع وتحد من إنسداد المسام في الأغشية وذلك بوضع عدة أغشية ذات مسامية مختلفة .

هـ – الحصول على أغشية مشحونة تسمح بعبور الكاتيونات فقط (أغشية انيونية ذات قطبية سلبية) أو بعبور الأيونات فقط (أغشية انيونية ذات قطبية موجبة) .وتستخدم الأغشية والهلام في أعمال مختلفة :

1 – تستخدم الأغشية السلولوزية للديلزة، وهي لا تملك مسامية محدودة، ولكنها تسمح بفصل الأملاح الذائبة، اللاكتوز، والمواد الآزوتية اللابروتينية عن المواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع كالبروتينات .

2- طريقة الديلزة الكهربائية : تعتمد على نفوذية بعض الأغشية لبعض الكاتيونات أو لبعض الأنيونات تحت تأثير تيار كهربائي مستمر، وهي مستخدمة منذ عدة سنوات وتسمح بالتخلص من أملاح المصل وتقليل محتواه من اللاكتوز أيضاً، أي زيادة محتواه من البروتينات .

3 – في الضغط الحلولي المتعاكس : يطبق على سطح السائل المراد تنقيته من الأملاح، ضغط أعلى من الضغط الحلولي، حيث يمر المسار عبر الغشاء نصف النفوذ، ويجر معه الأملاح ومواد ذات جزيئات صغيرة،

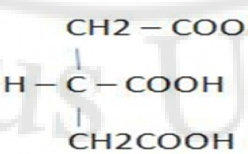
وهكذا يمكن تركيز محلول بروتيني وتخليصه من بعض الأملاح في وقت واحد .

4 – الترشيح باستخدام أغشية من النمط نفسه للأغشية المستخدمة في الحلول المتعاكس، ولكنها تستخدم لفصل مواد ذات وزن جزيئي كبير ولا تتطلب ضغطاً عالياً. تسمح هذه الطريقة بترشيح الحليب وفصل اللاكتوز والأملاح .

5- الترشيح على هلام : وتسمح هذه الطريقة بالتخلص من الأملاح كما يمكن فصل المواد بحسب وزنها الجزيئي، حيث تعبر المواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع الهلام بسرعة وكلما قل الوزن الجزيئي تتأخر بالعبور.وأهم أنواع الهلام المستخدم هو السفادكس وهو متعدد الدكسترات أو متعدد أكريل أميد. وتجري العملية داخل عمود ذي ارتفاع كبير وقطر صغير .

5 – 9 – الأحماض العضوية :

أ – يوجد حمض الليمون بنسبة لا بأس بها في حليب الأبقار 0.0018 نسبته غير ملحوظة في الدم ولكنه يتوافر في العظام ويتشكل في الثدي بدءاً من حمض البيروفيك



يتدخل حمض الليمون في توازن الكالسيوم في الحليب وبما يرتبط معه في معقد قليل الانحلال. ويوجد قسم من هذا الحمض على شكل غروي (نحو 10% من السترات الكلية).

هناك علاقة مابين محتوى حمض الليمون والكالسيوم الذائب في الحليب ، ينخفض محتوى الحليب من حمض الليمون عند إصابة الحيوان بالتهاب الضرع، ويترافق ذلك بارتفاع محتوى كلور الصوديوم في الحليب .

تستخدم البكتريا المنتجة لحمض اللبن حمض الليمون وتشكل مركبات النكهة في القشدة والزبدة، كما يشكل حمض الليمون أحد أسباب ظهور الطعم في المنتجات المتخمرة .

ب – يحتوي الحليب على أحماض عضوية أخرى بكميات بسيطة :

- حمض النيورامينيك ، الأحماض الدهنية الحرة ، الأحماض الأمينية الحرة .
- الأحماض الأليفاتية ذات الوزن الجزيئي المنخفض خاصة حمض النمل ، حمض الخل وحمض اللبن بنسب تقدر ب 0.004 ، 0.0038 ، 0.0055 على التوالي .ويؤدي التسخين لدرجة 100 مْ فما فوق إلى زيادة نسبة حمض النمل بشكل خاص نتيجة لتهدم اللاكتوز .
- أحماض ذات حلقة مغلقة مختلفة : حمض الاوروتيك الذي يعد وسيطاً في تركيب النيوكليتيدات .

5 -10 – غازات الحليب :

يحوي الحليب بعد الحلابة مباشرة نحو 8% من كميته على غازات ، ويمثل غاز CO_2 6.5 % . وتنخفض هذه الكمية عند ملامسة الحليب للغلاف الجوي فتنخفض كمية CO_2 إلى 4%، أما غازات الهواء الآزوت ، الأكسجين فترتفع (الأكسجين 0.5 % والآزوت 1.3 %) وهذا عائد إلى انحلالية الآزوت والأكسجين في الماء .

يشبع الحليب بالأكسجين عادة في الفترة الواقعة بين الحلابة والمعاملات الحرارية للحليب .ينخفض محتوى الأكسجين ، الذي يعد خطراً على الدهن وعلى فيتامينات الحليب ، إلى كميات ضئيلة جداً باستخدام التسخين المترافق مع أوعية نفوذه للهواء . يحوي الحليب الساخن الهيدروجين الكبريتي ومركبات كبريتية طيارة أخرى ناتجة عن هدم البروتينات الذوابة وهي مسؤولة عن الطعم المطبوخ .

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السادس

6- فيتامينات الحليب:

هي جزيئات صغيرة مختلفة التركيب، تكون أحياناً معقدة، تختلف في تركيبها عن الأنزيمات، فهي ليست من طبيعة بروتينية، لكنها ذات علاقة وثيقة معها،حيث يؤدي أغلبها دور مساعدات أنزيمية وترتبط مع تمائم أنزيمية بروتينية .

تعد الفيتامينات من المواد الضرورية لسير العمليات الحيوية بشكل طبيعي في الجسم، فجسم الإنسان غير قادر على تركيبها بنفسه، لذا فمن الضروري أن يحتوي غذاء الإنسان على كمية كافية منها، وتختلف هذه الكميات بحسب عمر الإنسان .

يعد الحليب مصدراً جيداً لها فهو يحتوي على الفيتامينات كافة تقريبا .

تقسم الفيتامينات إلى مجموعتين رئيستين هما :

أ- **الفيتامينات الذوابة في الدهن (A،E،k، D):** ترتبط هذه الفيتامينات بالدهن، لذا فهي توجد في القشدة والزبدة، أما الحليب خال من الدسم ومصل الحليب فلا يحويان هذه الفيتامينات .

تختلف كمية هذه الفيتامينات في الحليب حسب طبيعة الغذاء وتعرض الحيوان لأشعة الشمس.

ب- الفيتامينات الذوابة في الماء B1، B2، C....)

توجد هذه الفيتامينات في ماء الحليب فالدهن لايحوي عليها لذا فإنها تكون في الحليب خال الدسم وفي مصل الحليب .

لا تتأثر كمية هذه الفيتامينات في الحليب بالمؤثرات الخارجية، لذا فإن كميتها في الحليب لاتتعرض لتبدلات كبيرة . يأتي قسم ضئيل من مجموعة فيتامينات B في حليب المجترات، من العلف مباشرة ، ويأتي القسم الرئيس منها إلى الحليب نتيجة اصطناعها من قبل بكتيريا الكرش، وبما إن الاستقلاب الميكروبي في الكرش ، يتأثر

بطبيعة الغلوسيدات المهضومة من قبل الحيوان ، فإن للغذاء تأثيرا في كمية الفيتامينات التي تصل إلى الحليب .

هناك اختلاف بسيط بين محتوى حليب المرأة وحليب الأبقار من هذه الفيتامينات فيحوي حليب الإنسان كميات أعلى من فيتامينات C ـ E، ويتميز حليب الأبقار بمحتواه العالي من فيتامينات B مقارنة بحليب المرأة . ويحوي اللبأ كمية أكبر من هذه الفيتامينات من الحليب نفسه .

تتهدم بعض الفيتامينات بالحرارة، بالأكسدة أو بتأثير الأشعة الضوئية،ويؤدي ذلك إلى انخفاض محتوى هذه الفيتامينات في أثناء تصنيع الحليب. ويكون هذا الانخفاض محدودا في أغلب الأحوال كما يبدو في الجدول (6-1).

	حليب أبقار كامل الدسم10%							
الفيتامين	خام	مبستر 72م15 ثا	معقم زجاجات	معم UHT	مركز غير محلى	مركز محلى	مجفف بالرذاذ	حليب الانسان
A وحدة دولية	150	150	150	150	375	375	1.150	270
D وحدة	2	2	2	2	5	5	15	0.4
Eميكروغرام	80							
B1ميكروغرام	45	7%	35%	7%	40%	10%	10%	16
B2ميكروغرام	150	150	150	150	375	375	1.150	42
B6ميكروغرام	35	35	50%	35	60%	88	265	11
B12ميكروغرام	0.3	0.3	90-100%	20%	90%	30%	30%	0.1
Cميكرو غرام	2000	10%	10%	50%	10%	60%	15%	1300

6-1- الفيتامينات الذوابة في الدهن :

6-1-1- فيتامين A :

ويسمى retinol أو axeroPHtol

يعد فيتامين A من الفيتامينات الضرورية للإنسان وخاصة الصفار منهم، فنقصه يؤدي إلى ضعف البصر، كما إنه يدخل في بناء الأغشية المخاطية وله نشاط مضاد للعدوى .

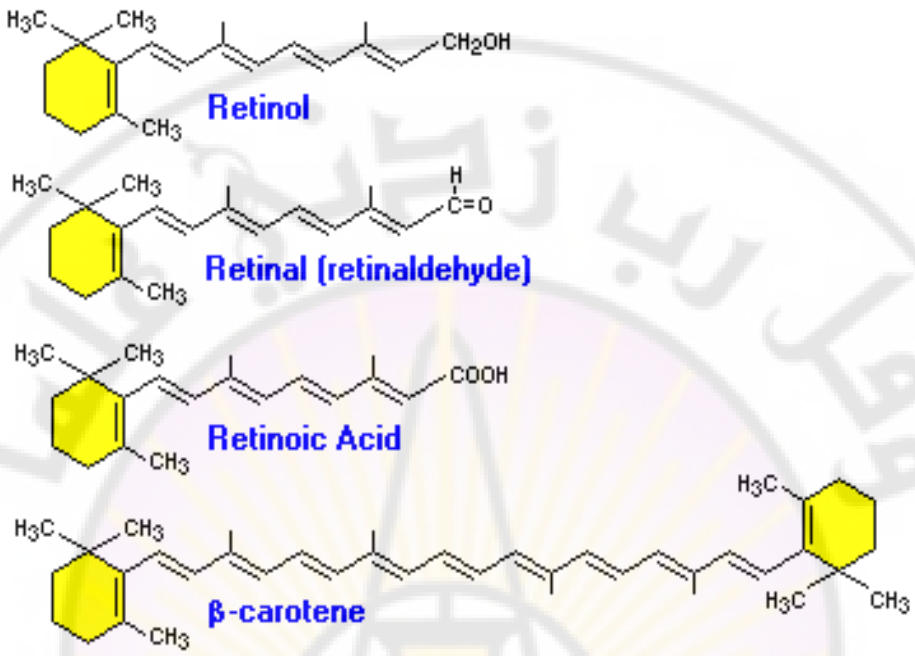
يعد الحليب ومشتقاته من المصادر الرئيسة لهذا الفيتامين. ويعد الكاروتين طليعة لفيتامين A، ويوجد فيتامين A على صورة استر مرتبط بحمض البالمتيك، ولا يستطيع الحيوان تركيب الكاروتينات ولكن الكبد يمكن إن يحللها إلى فيتامين A .

يتأثر محتوى الحليب من فيتامين A بنوع الغذاء، فعند تغذية الحيوان على الأعشاب (الغنية بالكاروتين) صيفا، تعطي حليبا غنيا بالفيتامين، أما عند تغذية الحيوان في الشتاء على عليقة فقيرة بالكاروتينات، فإن الحليب الناتج يكون فقيراً بالفيتامين . يحوي اللبأ على عشرة أضعاف محتوى الحليب العادي منه .

لا يتأثر محتوى فيتامين A بالمعاملات الحرارية المختلفة كالبسترة والتعقيم والتجفيف والتكثف ولكن تعرض الزبدة لدرجات حرارة عالية ولمدة طويلة بوجود الهواء يسبب نقصا ملحوظا في محتوى هذا الفيتامين .

يعد الحفاظ على نسبة مرتفعة وثابتة من الكاروتينات في الحليب والزبدة من المسائل الهامة، وتلجأ بعض الدول إلى إضافة فيتامين A عند صناعتها من زيوت بعض الحبوب خاصة.

كما يوصي بعضهم بإضافة فيتامين A للحليب خال الدسم نظرا لخلوه من هذا الفيتامين .يحوي الحليب 1500 وحدة دولية من فيتامين A في الليتر (الوحدة الدولية محسوبة على أساس 1 وحدة 0.3 ميكروغراما من الفيتامين) (روتينول) ، ويحوي 1غ من زبدة الصيف على 40 وحدة دولية بينما يحوي 1غ من زبدة الشتاء على 24 وحدة دولية، ويحتاج الإنسان يوميا إلى 5000 وحدة دولية .



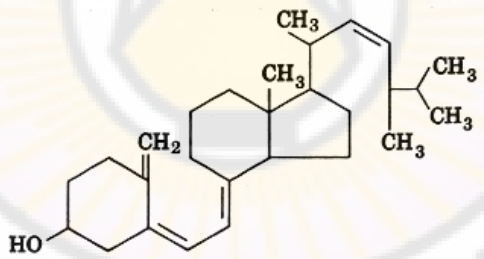
فيتامين A

6-1-2- فيتامين D:

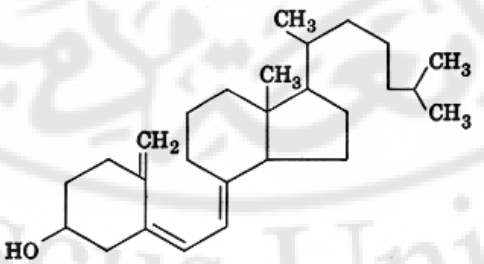
يطلق على فيتامين D بالفيتامين المضاد للكساح، وهو ضروري لامتصاص الكالسيوم والفوسفور وتكوين العظام . ويحوي الحليب D2 ، D3 ويتشكل D2 (كالسيفيرول) Calciferol نتيجة تعرض اللانوستيرول Ergosterol للأشعة فوق البنفسجية، كما يتشكل D3 نتيجة تعرض 7- الكوليسترول اللامائية 7- Déhydrocholesterol للضوء. لذا فإن محتوى الحليب يتغير بحسب مدة تعرض الحيوان للأشعة الشمسية فيحوي حليب الصيف 4-5 أضعاف حليب الشتاء. يحتاج الإنسان يوميا إلى 400 وحدة دولية ، ولذا يبدو محتوى الحليب منخفضاً من هذا الفيتامين، فيحوي اللتر الواحد من حليب الصيف وسطيا 33 وحدة بينما يحوي اللتر الواحد من حليب الشتاء 14 وحدة، بينما يحوي 1غ من الزبدة 0.5 وحدة دولية . وبما إن محتوى الاطعمة العادية التي يتناولها الإنسان يوميا فقيرة بهذه الفيتامينات، يبقى

الحليب مصدرا لا بأس به لها . ويتبع بعضها عدة طرق لاغناء الحليب بهذا الفيتامين.

- إعطاء الحيوان بعض الأغذية المعرضة للأشعة والغنية بهذا الفيتامين مثل خميرة البيرة.
- إضافة فيتامين D المركبة إلى الحليب .
- تعرض الحليب للأشعة فوق البنفسجية، حيث تقوم بالوقت نفسه بقتل الميكروبات. ولكن لهذه الطريقة بعض المحاذير: فزيادة كمية هذه الفيتامينات في غذاء الأطفال تؤدي إلى بعض المشكلات الصحية. كما يكتسب الحليب المعرض للأشعة بشكل سيء الطعم المؤكسد ، وربما تتشكل بعض الستيرولات السامة، كما قد يحصل فقد لبعض هذه الفيتامينات .
- لا يتأثر فيتامين D بالحرارة .



Vitamin D_2 (calciferol)



Vitamin D_3

فيتامين D3

6-1-3- فيتامين E:

يشمل فيتامين E مجموعة من المركبات (توكوفيرولات) التي تملك تأثيرا متشابها يؤدي نقص هذا الفيتامين إلى اضطرابات وخلل في العضلات المخططة .

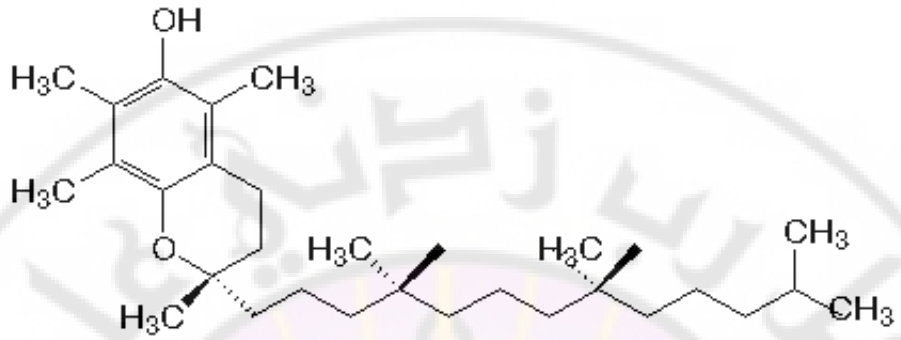
يمثل هذه المجموعة من المركبات في الحليب مركب وحيد هو ألفاتوكوفيرول ذو الصيغة الإجمالية $O2H50C29$ ويوجد غالبا على صورة أستات التوكوفيرول الذي يعد أكثر مقاومة للأكسدة . يتصبن هذا الشكل، بوجود الرطوبة في وسط شديد الحموضة أو شديد القلوية، ليعطي التوكوفيرول الحر حيث يتأكسد بسهولة بوجود الهواء ويصبح ذا لون داكن .

لايتأثر هذا الفيتامين بالحرارة لكنه يتأثر بالضوء. وهو يؤدي دوراً مانعاً للأكسدة ونظرا لسهولة أكسدته، فهو يحمي الدهن من الأكسدة، وعندما يحوي الدهن أقل من 2.5 مغ فيتامين /100غ دهن يصبح الدهن قابلاً للأكسدة.

توجد التوكوفيرولات في عدد من الاطعمة، ويحوي حليب الأبقار كمية ضئيلة مقارنة بحليب الإنسان (أقل بـ 5-10 مرات تقريبا) . حيث يحوي حليب الأبقار 800 ميكرو غرام في اللتر بينما يحوي حليب الإنسان وسطيا 560 ميكرو غراما في اللتر، ويحتاج الإنسان يوميا إلى 150-200 ميكرو غرام.

يحتوي اللبأ كميات كبيرة من هذا الفيتامين.

ولطبيعة الغذاء تأثير في محتوى الحليب من هذا الفيتامين، فعند تغذية الحيوان على الاعلاف الخضراء، ترتفع نسبته في الحليب . كما تتبدل كميته بحسب عرق الحيوان وفصل السنة، حيث يكون المحتوى أعظمياً في شهر نيسإن .



Vitamin E (α-tocopherol)

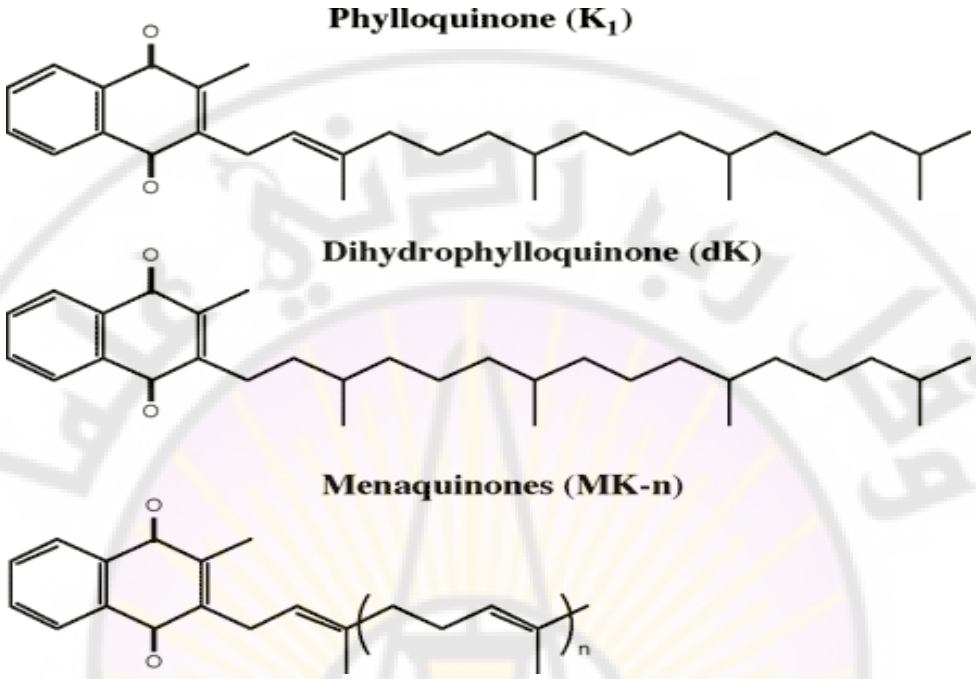
فيتامين E

6-1-4-فيتامين K :

يؤدي نقص هذا الفيتامين عند الإنسان إلى نقص محتوى الدم من البروتين، وهذا يؤدي إلى نزوف عامة في العضلات ، الدماغ ،... ويمكن تمييز عدة فيتامينات K، أهمها K1 phyllouqinone وصيغته C31H16O2، وفيتامين K2 .Methylsqualenylnaphtoquinone

يتأثر فيتامين K1 ببطء بأكسدة الهواء ولكنه يتخرب بسرعة بتأثير الضوء والقلويات. ثابت نسبيا تجاه المعاملات الحرا رية.

يحوي الحليب فيتامين K2 المصطنع في الكرش وفيتامين K1 القادم من الغذاءالذي يتناوله الحيوان، بنسبة وسطى قدرها 200 وحدة دام – كلافيند /لتر – Dam Glavind (1 وحدة D.G =0.04 ميكرو غراما). وتتأثر نسبته في الحليب بشكل طفيف بطبيعة الغذاء.



فيتامينات K

6-1-5- فيتامين F

يحوي الحليب كميات قليلة من الأحماض الدهنية غير المشبعة التي يمكن إن نصنفها مع الفيتامينات الذوابة في الدهون. ويتجلى نقص هذه الفيتامينات في الجسم في اضطرابات جلدية (أكزيما) وبولية .

وأهم الأحماض هي :

- حمض اللينولييك (Linoleque acide) (18 ذرة كربونا، رابطين مزدوجين).
- حمض الينولينيك (Linolenique acide) (18ذرة كربونا ، 3 روابط مزدوجة)
- حمض اراشيدونيك (Arachidonique acide) (20 ذرة كربونا ، 4 روابط غير مشبعة).

6-1-6-حمض الليبوئيك Acide Lipoique :

يحوي الحليب حمض الليبوئيك أو تيوستيك الذي يعد ضروريا لنمو بعض البكتيريا .

يمكن اصطناع هذا الحمض في جسم الإنسان، وتتبع أهميته من كونه تميما أنزيميا، حيث يتدخل في نقل الهيدورجين، وله دور في مختلف عمليات الأكسدة. وربما في أكسدة مجموعات SH النشطة مما يسبب ظهور الطعم المطبوخ .

6-2- الفيتامينات الذوابة في الماء :

6-2-1- فيتامينات B:

هي مجموعة من الفيتامينات الهامة نظرا لدورها الحيوي الكبير الذي تقوم به، فهي تعد تمائم لأنزيمات الأكسدة والإرجاع والنقل، وتوجد أفراد هذه المجموعة كافة في الحليب .

أ - فيتامين B 1 (ثيامين) Thiamine :

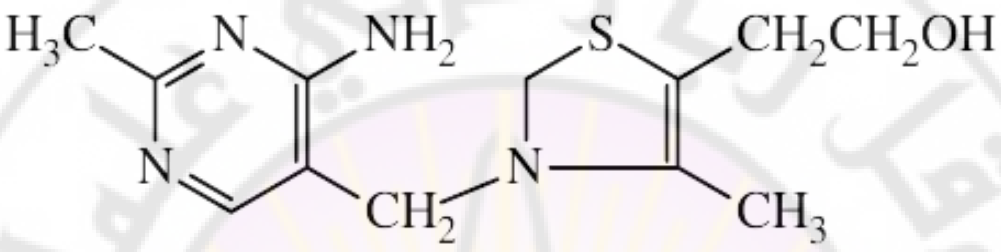
يشتق من البيريميدين Pyrimidine والثيازول Thiazol. يحوي اللبأ كميات كبيرة منه 1مغ /لتر ثم تنخفض هذه الكمية في الحليب الطبيعي لتصل إلى 0.3 مغ / لتر.

يحتاج الإنسان يوميا إلى 1 مغ ثيامين .وهو يقوم بدور تميم أنزيم ثيامين بيروفوسفات.

يعد هذا الفيتامين من العوامل المضادة للالأم العصبية، كما إنه يتدخل في تنشيط النمو وفي استخدام السكريات .

يوجد الثيامين في الحليب على عدة أشكال : حرا (50-70%) ، مرتبطا مع حمض الفوسفور (15-40%)، ومرتبطا مع البروتينات (5-17 %) . ويتأثر محتوى الحليب من الثيامين بالمعاملات الحرارية بوجود الأكسجين حيث يفقد الحليب نحو 6-

25% من الثيامين بالبسترة البطيئة ويفقد 3–7 % منه فقط بالبسترة السريعة، كما يفقد (7–35%) أثناء التعقيم بالطرق المختلفة .



THIAMINE

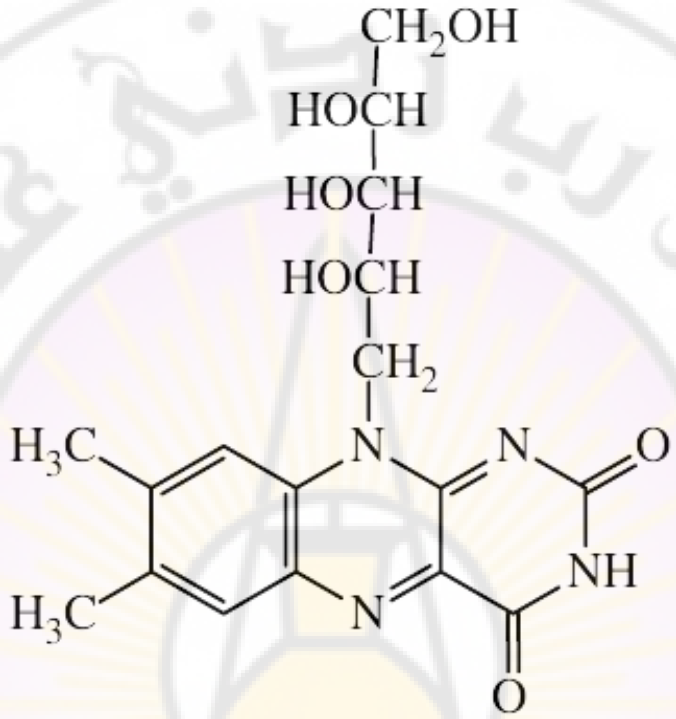
فيتامين B 1

أ- **فيتامين B 2: ريبوفلافين Rioflavine :**

متعدد كحولي آزروتي، يشتق من أيزو الوكسازين Isoaloxazine، يضفي الريبو فلافين على مصل الحليب لونه الأصفر اللامع مع فلورة خضراء . ويوجد في الحليب على عدة أشكال : حراً (65–95%) أو القسم الباقي فيكون مرتبطا بالبروتينات أو بحمض الفوسفور مشكلا معقدا على غلاف الحبيبات الدهنية .

يحوي حليب الأبقار وسطياً 1.5 مغ/لتر، ويحوي اللبأ 4–5 مغ في اللتر، أما حليب الإنسان فهو فقير بالريبوفلافين حيث يحوي اللتر 0.4 مغ. يتم تركيبه في كرش المجترات، كبقية مجموعات فيتامينات B. ويتبدل محتوى الحليب بشكل قليل منه، حيث يرتفع محتوى الحليب قليلا في الصيف بحسب طبيعة الغذاء المقدم للحيوان. ولهذا الفيتامين دور هام في النمو، فهو يعد مادة هامة في الاستقلاب الحيواني والنباتي، وله دور هام في الأكسدة والإرجاع الخلوية، فهو يدخل في تركيب التمائم الأنزيمية (F.M.N،F.A D). إضافة إلى دوره في أكسدة الدهن، و في أكسدة فيتامين C خاصة، وله علاقة بتشكل (الطعم الشمسي)

لا يتأثر كثيرا بالضوء، لذا يجب حفظ الحليب بعيدا عن أشعة الشمس المباشرة



RIBOFLAVIN

فيتامين B2

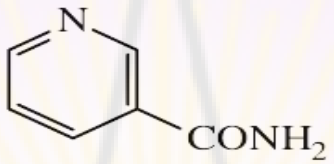
ب- فيتامين PP (نيكوتين آميد ، نياسين) أو B 3 :

يدخل النياسين في تمائم أنزيمية، وهو يساهم في كثير من عمليات الأكسدة والإرجاع .

يحوي الحليب كميات قليلة منه (امغ) لتر، ويسبب نقصه عند الإنسان ظهور مرض البرص الايطالي (بلاغرا) (Pellagra). يعد التربتوفإن طليعة لهذا الفيتامين، ويملك الحليب كمية جيدة من هذا الحمض الأميني، حيث إن 60 مغ من التربتوفإن لها تأثير نفسه لـ 1مغ نيكوتين آميد .

لايتأثر النياسين بالمعاملات الحرارية في وسط متعادل أو حامضي أو قلوي،كما أن تعريض الحليب لأشعة الشمس لايؤثر في محتوى الحليب من هذا الفيتامين. تقدر الاحتياجات اليومية من النياسين بـ 13–18 مغ .

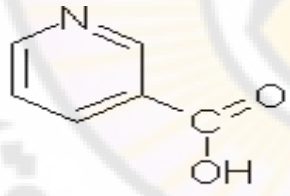
وبذلك يبقى الحليب ومشتقاته من المواد الغنية بهذا الفيتامين. ليس للاغذية تأثير في محتوى الحليب من النياسين، وليس لعرق الحيوان تأثير أيضا .



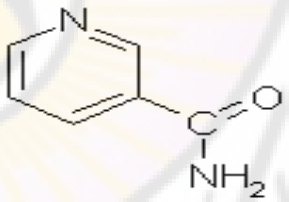
NIACIN

يوجد هذا الفيتامين على شكلين :

- حمض نيكوتينيك أو النياسين وصيغته C6H5O2N
- نيكوتين آميد أو نياسين آميد وصيغته C6H6ON2



Nicotinic Acid

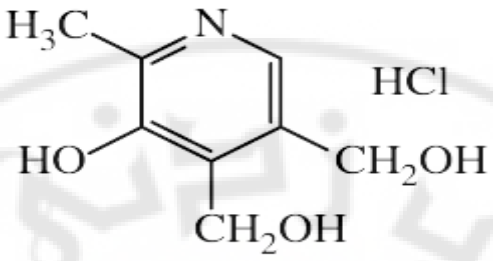


Nicotinamide

ت- فيتامين B 6:

يسمى أيضاً البيريدوكسين Pyridoxine في أمريكا و أدرمين Adermine في أوروبا. يسبب نقصه عند الإنسان بعض الأمراض الجلدية والاضطرابات في الجهاز العصبي.

يملك الفيتامين نواة بيريدينيك Pyridinique ويوجد على 3 أشكال :



PYRIDOXINE

بيريدوكسين

- Pyridoxol أو Pyridinique، ويملك وظيفة كحولية على الكربون الرابع. صيغته C8H11O3N .
- Pyriodoxal : يملك وظيفة ألدهيدية على الكربون الرابع صيغته C8H9O3N.
- Pyriodoxamine : يملك وظيفة أمينية على الكربون الرابع صيغته C8H12O2N2 .

يقاوم البيريدوكسين درجة حرارة 100مْ وأوكسجين الهواء حمضي ،ولكنه ينهدم بالحرارة وبتأثير الضوء في وسط قلوي . يحوي الحليب كميات قليلة من فيتامين B6(0.5 مغ / لتر تقريبا). يوجد في الحليب على شكل حر (86%) والقسم الباقي يكون مرتبطا بالبروتينات وبالفوسفات .

يوجد القسم الأكبر من فيتامين B 6 على شكل بيريدو كسال Pyridoxal (70–95%) أما الباقي فيكون على شكل بيرودكس أمين Pyridoxamine ولم يعثر حتى الأن على شكل بيريدوكسول Pyridoxol . الكحولي.

يتبدل محتوى الحليب من هذا الفيتامين بحسب فصل السنة، حيث يكون المحتوى كبيرا في الصيف ويقل في الشتاء، وليس للاغذية إلا تأثير ضعيف في محتوى الحليب فيه.

لا تؤثر حرارة البسترة في محتوى الحليب من الفيتامين ولكن حرارة التعقيم ذات تأثير ملحوظ، حيث لوحظ إن التعقيم بالطريقة الكلاسيكية يهدم 50% من الفيتامين. كما يتأثر فيتامين B6 بالضوء، فيتلف 30% منه عند تعرضه للضوء لمدة 8 ساعات .

ث- حمض ألبانتوثينيك : Acid Pantothenique (B5):

يدخل حمض البانتوثينيك في تركيب تميم الأنزيم A، الذي يؤدي دورا كبيرا في عمليات الاستقلاب. ويؤدي نقص هذا الحمض إلى نقص في الوزن وتقرحات جلدية، واضطرابات هضمية. وهو يشكل عامل نمو لبعض أنواع البكتيريا ذات المتطلبات الغذائية المعقدة مثل Lactoacillus .

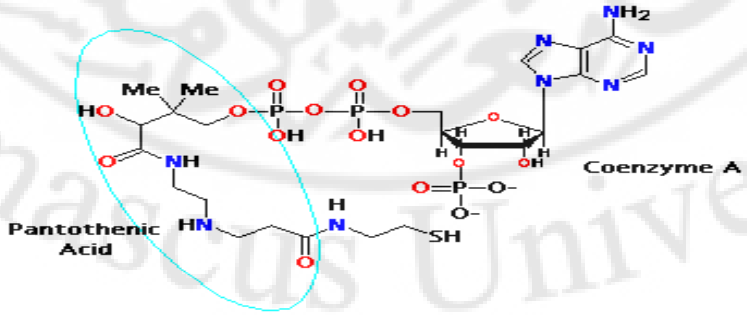
يحوي الحليب 3.5 مغ/لتر، وهي تعادل الاحتياجات اليومية نفسها للفرد.يملك هذا الحمض الصيغة الإجمالية التالية $C_9H_{17}O_5N$ وصيغته المفصلة هي :

$$CH_2OH-C(CH_3)_2-CHOH-CO-NH-CH_2-CH_2-COOH$$

يوجد هذا الحمض غالبا على شكل أملاح للصوديوم والبوتاسيوم .

لا يتغير محتوى الحليب منه بتغير الفصل،وليس لطبيعة الغذاء تأثير أيضا، كما لم يلاحظ اختلافات ناتجة عن تغير عرق الحيوان. وبالمقابل يختلف محتوى الحليب منه بحسب طور الحلابة، فقد لوحظ إن محتوى اللبأ منه يكون ضعيفا ثم يأخذ بالإزدياد خلال الخمسة عشر يوما اللاحقة، حتى يصل للحد الأعظمي ثم ينخفض تدريجيا حتى نهاية مرحلة الإدرار.

لا يتأثر هذا الحمض بالمعاملات الحرارية المختلفة للحليب.

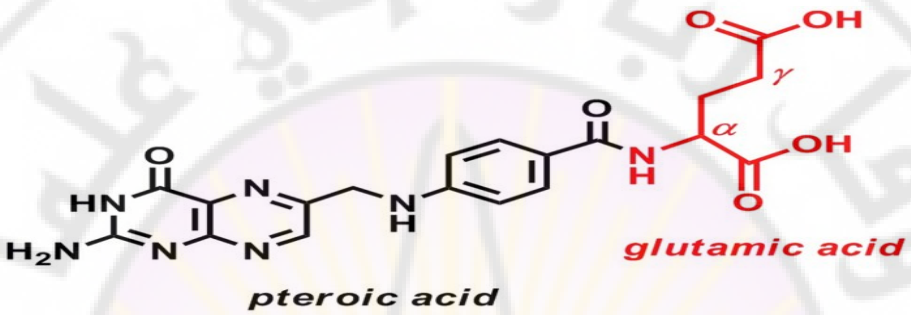


فيتامين B5

ج- حمض الفوليك Acide folique :

وهو يتألف من نواة pteridine وحمض الغلوتاميك Acide glutamique

يملك الصيغة الإجمالية التالية : C19H19O6N7 وله الصيغة المفصلة التالية :



حمض فوليك

يعمل هذا الأنزيم كتميم لأنزيم هام يعمل على نقل الفورمات، كما يعد من العوامل الضرورية لنمو بعض أنواع البكتيريا . ويسبب نقصه فقر الدم الحاد .

لايتأثر بالحرارة ضمن مجال pH 5 -12 ولكنه يتهدم بالحرارة على pH أقل من 4، وهو حساس للضوء.

يحوي الحليب كميات قليلة من هذا الحمض 2.8 ميكرو غراما / لتر، بينما يحوي اللبأ كميات كبيرة منه تقدر بـ 10-30 مرة أعلى من محتوى الحليب الطبيعي، وتبلغ الاحتياجات اليومية ميلارد 0.1 -2 مغ منه.

لا يتأثر محتوى الحليب من هذا الحمض بعرق الحيوان ولا بفصل السنة، ويعتقد إن لطبيعة الغذاء تأثيرا خفيفا عليه .

ح- البيوتين : Biotine (H) :

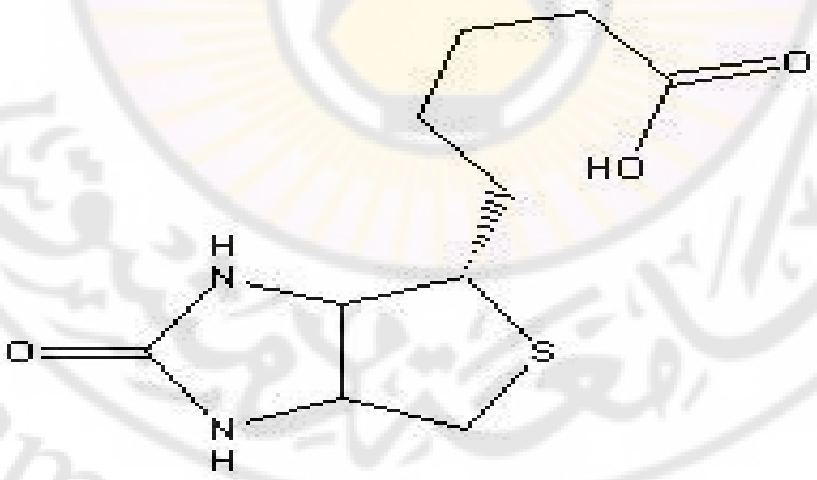
يدعى أيضاً فيتامين H، يساهم في بعض العمليات الحيوية الهامة، ويسبب نقصه عند الإنسان التهاباً في الجلد، وفقداً في الوزن، وشللا في الأطراف .

يتألف من نواتين : نواة يوريا حلقية ، ونواة ثيوفإن Thiophane، وهو على شكلين البيوتين وأوكسي بيوتين Oxybiotine(حيث يستبدل بالكبريت في نواة الثيوفان ذرة أوكسجين). والصيغة الإجمالية للبيوتين : C10H16O3N2S وللاوكسي بيوتين : C10H16O4N2.

يحوي الحليب كميات قليلة منه (30 ميكرو غراما / لتر) ويحتاج الإنسان نحو 140 ميكرو غراما يومياً .

يتغير محتوى البيوتين كثيراً من حيوان لآخر (10–80 ميكرو غراماً / لتر). من المؤكد أن لطبيعة الغذاء في محتواه في الحليب. ويحوي اللبأ كمية أقل من محتوى الحليب الطبيعي .

لا يتأثر البيوتين بالعمليات الصناعية المختلفة للحليب .



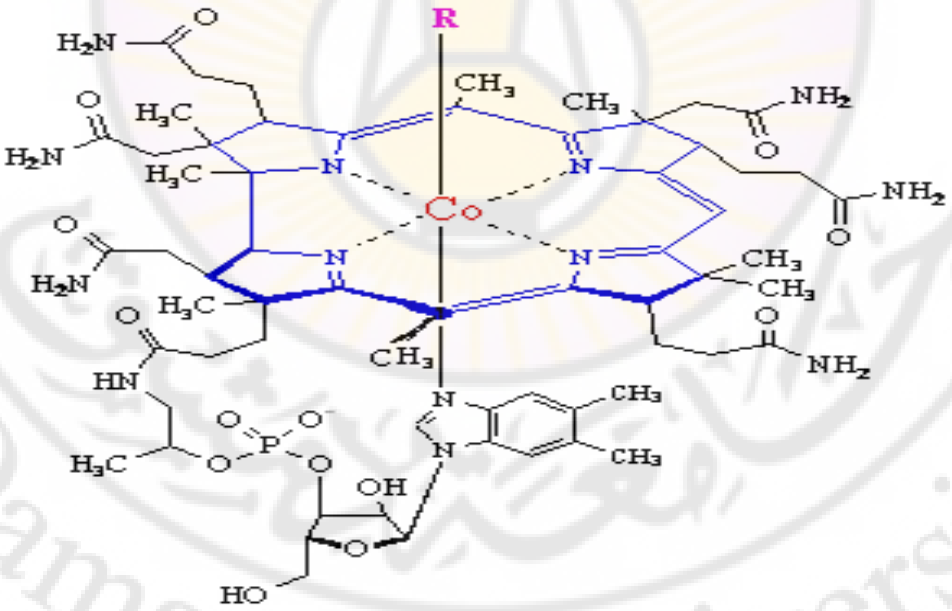
البيوتين فيتامين H

خ- فيتامين B12 :

يدعى أيضا سيانوكوبال أمين Cyanocobalamine. يسبب نقصه عند الإنسان فقر الدم الشديد ، وصيغته الإجمالية C63H88O14CO .
يتأثر هذا الفيتامين بشكل كبير بالمعاملات الحرارية.

يعد الحليب من المصادر الجيدة لفيتامين B12 ، حيث يحتوي اللتر 4.3 ميكرو غراماً ويحتاج الإنسان يوميا إلى 3 ميكرو غرامات من هذا الفيتامين . كما يحوي اللبأ كميات عالية منه (3-4 مرات من المحتوى العادي للحليب) .

عند احتواء العليقة على كميات طبيعية من الكوبالت، يكون تأثير العليقة ضعيفا في محتوى الحليب من فيتامين B12 ، وليس لعرق الحيوان تأثير في هذا المجال.



فيتامين B 12

6-2-2 : فيتامين C :

يشتق من الغلوسيدات، وهو لاكتون. يعد فيتامين C من أكثر الفيتامينات تعرضا للهدم فهو حساس للأكسدة وللأشعة وللحرارة.

تستطيع بعض الثدييات تركيبه (الأبقار) ولكن الإنسان لا يستطيع القيام بذلك، وهو يحتاج لكميات كبيرة منه تقدر بـ 75 مغ .

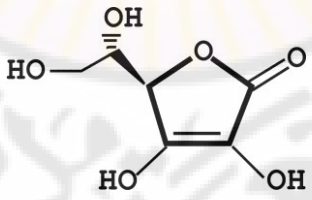
يحوي الحليب 20 مغ /لتر، لذا يعد الحليب فقيرا به مقارنة بمحتوى بعض الخضار والفواكه العالي منه، ونظرا للهدم الذي يحصل في أثناء المعاملات الحرارية المختلفة بوجود الهواء. والجدير بالذكر إن هدم الفيتامين يزداد بوجود الريبوفلافين والنحاس.

يعد فيتامين C أو حمض الأسكوربيك من الفيتامينات الضرورية للإنسان، حيث يسبب نقصه داء الاسقربوط، وهو يعد من العوامل المضادة لنخر الإنسان .

رأينا سابقا إن لحمض الأسكوربيك دورا في أكسدة الدهون ويوجد في الحليب على صورتين

حمض الأسكوربيك، وحمض الأسكوربيك اللامائي (de hydro ascorique) .

يتأثر محتوى الحليب من هذا الفيتامين بالتبريد، فقد تبين أن خزن الحليب في براد المزرعة لمدة 36 ساعة يؤدي إلى نقص (50-75%) من هذا الفيتامين.



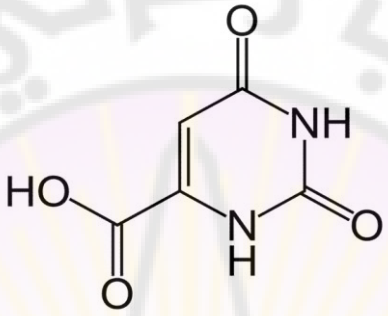
فيتامين C

6-2-3- مواد حيوية مختلفة :

أ- حمض الأروتيك Acide Orotique

يوجد بكمية جيدة في حليب الأبقار(100مغ/لتر)، ويحوي حليب الإنسان كمية أقل من ذلك، ويمكن أن يحل جزئيا محل فيتامين B13 .

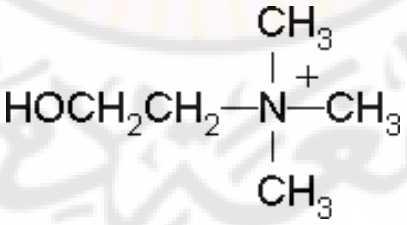
دلت الدراسات على أن تغذية الفئران على الكازئين المغسول يسبب موتها ، وعند إضافة حمض الاوروتيك للكازئين توقف موتها، ولايعد هذا الحمض بمثابة فيتامين ولو إنه يسمى فيتامين B1 .



حمض الاوروتيك

ب- الكولين :

يعد الكولين من المواد الضرورية لنمو سائر الحيوانات ولبعض أنواع البكتيريا، ولكن الحاجة لهذه المادة تكون قليلة. يحوي حليب الأبقار 120مغ/ لتر يوجد 65% من هذه المادة مرتبطا مع الدهن (الليسيتين، سفنغوميلين) أما القسم الباقي فيكون منحلاً في الماء. يحوي اللبأ ستة أضعاف الكمية الموجودة في الحليب ولا تتأثر هذه المادة بالمعاملات الحرارية للحليب .

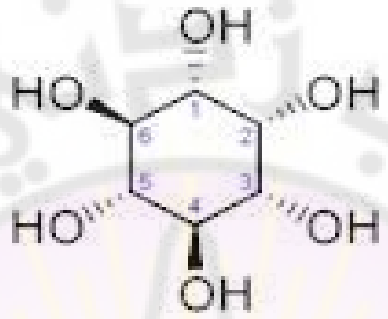


كولين

ت - إينوسيتولInositol :

هو كحول، يتألف من حلقة سداسية مغلقة حاوية 6 مجموعات OH. وهو يعد من المواد الضرورية لنمو الحيوانات كما يحتاج الإنسان لكميات منها، يحوي حليب

الأبقار 110 مغ/لتر وسطيا. وتوجد 75% من هذه المادة على صورة حرة في الحليب.



اينوسيتول

الفصل السابع

7 – أنزيمات الحليب

7-1- : أصل أنزيمات الحليب :

يحوي الحليب عدداً من الأنزيمات، وهي توجد إما على سطح الحبيبات الدهنية، وتبقى في القشدة عند فصلها عن الحليب (ريدكتاز ألدهيدية، فوسفاتاز) ،ويترسب بعضها مع الكازئين المتعادل كهربائياً على pH 4.6 (بروتياز، كاتالاز، ليباز) .

لقد كان توزع أنزيمات الحليب مجالاً لدراسة عدد كبير من الباحثين، ولقد تضاربت النتائج في كثير من الأحيان بسبب استخدامهم لطرق مختلفة من الفصل، فينفصل مثلاً القسم الأكبر من الكاتالاز مع الكازئين المتعادل كهربائياً، أما إذا تم فصل الكازئين بقوة الطرد المركزي فإن قسماً منه يبقى في الحليب. ومن طرف آخر، يحوي الحليب مانعات للنشاط الأنزيمي ومحفزاته، وهي تؤدي دوراً كبيراً في تحديد كمية الأنزيم كما يعتمد النشاط الأنزيمي أيضاً على تركيز هذه المواد في الجزء المدروس .

تصل الأنزيمات للحليب من عدة مصادر :

1- توجد بعض الأنزيمات في بعض خلايا الجسم وفي خلايا الدم البيضاء خاصة والتي تعبر الأنسجة لتصل إلى الثدي ومنه للحليب. حيث يعد بعض هذه الأنزيمات نواتج لإفرازات هذه الخلايا.

2- تفرز إنسجة الثدي بعض هذه الأنزيمات

3- أنزيمات ناتجة عن إفرازات بكتيرية وهي تشبه الأنزيمات الموجودة أصلا في الحليب .

تم التعرف على نحو 60 أنزيماً في حليب الأبقار والإنسان. ولا يزال هناك جدل حول هوية بعض هذه الأنزيمات وأصلها. ويبين الجدول (7 -1) أهم الأنزيمات الموجودة في الحليب من الناحية التطبيقية

جدول 7 – 1 : الأنزيمات الرئيسة في الحليب

1- أنزيمات الأكسدة والإرجاع	مكان وجودها	PH الأمثل	حرارة مثلى	الوزن الجزيئي	الركيزة	تميم الأنزيم
بيروكسيداز	مصل الحليب	6.5	؟	82000	H_2O_2 + مستقبل	FE
زانثين أكسيداز	حبيبات الدهن	7	37	37500	الدهيدات	FE MO فلافين
كاتالاز	كازئين + حبيبات الدهن	7	–	24000	H_2O_2	FE
سوبر أكسيد ديسموتاز	مصل الحليب	–	–	–	O_2	CU ZN
سلفهايدريل أكسيداز	مصل الحليب	–	–	90000	SH	–
2- ترانسفيراز						
لاكتوز سانتيتاز	مصل الحليب	7.2	37	42000	غالاكتوز UDP +غلوكوز	–
ريبونيوكلياز	مصل الحليب	7.5	37	13600	أحماض نووية	–
3 – هيدرولاز						
ليباز	حليب خالي الدسم	9	37	50000	غليسريدات	ZN HG
فوسفاتاز القلوية	حبيبات الدهن	9.8	37	170000	استرات فوسفورية	–
بروتياز (بلاسمين)	كازئين	8	37	48000	بروتينات	–
بروتياز حامضية	كازئين	4	–	36000	بروتينات	–
أميلاز	مصل الحليب	7.4	34	–	نشا	Ca
ليزوزيم	مصل الحليب	8	37	18000	غلاف الخلية الميكروبية	–

إن المعلومات المتعلقة بعمل الأنزيمات في الحليب قليلة، وبعض الأنزيمات لا تجد في الحليب الركيزة المناسبة لعملها عدا الليباز والبروتياز. يزداد معدل بعض هذه الأنزيمات (كاتالاز) عند إصابة الحيوان بالتهاب الضرع. إن كمية الأنزيمات في الحليب ضئيلة، ومع ذلك فهي تحدث تغيرات كبيرة في الحليب، ويعتمد نشاطها على حموضة الوسط وعلى درجة الحرارة، كما تتهدم الأنزيمات بسرعة على درجة حرارة أعلى من 70 مْ .وبعضها يتحمل حتى درجة 90مْ كالليزوزيم والريبونيكلياز.

تنحدر أهمية الأنزيمات من الخصائص الرئيسة الخمس التالية :

1 – يشكل بعضها عوامل هدم هامة لمكونات الحليب كالليباز (تزنخ) والبروتياز التي تهدم البروتينات وربما أنزيمات الأكسدة فيما يتعلق بالطعم .

2–تسمح حساسية هذه الأنزيمات للحرارة بضبط تسخين الحليب ضمن مجال درجات حرارة البسترة .

3– تعتمد كمية بعض هذه الأنزيمات على عدد كريات الدم البيضاء أو على أعداد البكتريا في الحليب.ويمكن الاعتماد على نشاط هذه الأنزيمات لمعرفة نوعية الحليب الصحية .

4 – تختلف نوعية الحليب التابعة لحيوانات مختلفة في محتواها الأنزيمي ويمكن الاعتماد على هذه الخاصة في تمييز أنواع الحليب المختلفة، ولكن هذا المعيار غير مستخدم عملياً .

5 –لبعض الأنزيمات خاصية قتل البكتريا وحماية الحليب منها كما هو الحال في اللاكتوبيروكسيداز والليزوزيم، وهي هامة في تغذية الأطفال على الحليب .

7– 2 أنزيمات الأكسدة والإرجاع : OXYDOREDUCTASE

7 –2– 1 – اللاكتوبيروكسيداز LACTOPEROXIDASE

اللاكتوبيروكسيداز من أول الأنزيمات المكتشفة في الحليب، ويوجد فيه بكمية كبيرة، حيث يحوي حليب الأبقار 0.07 غ / لتر .تمت تنقيته على شكل بلورات .

يحوي الأنزيم في تركيبه ذرة حديد، ويقاوم درجات الحرارة المرتفعة نسبياً فهو يتخرب على الدرجة 70 مْ لمدة 15 دقيقة أو 80 مْ لمدة 30 ثانية، وهو يرتبط ببروتينات المصل .

يعد اللاكتوبيروكسيداز من أنزيمات الأكسدة غير المباشرة، حيث يحرر الأكسجين من البروكسيد كالماء الأكسجيني، ويستقبل الأكسجين المتحرر من قبل مادة أخرى في الوسط قابلة للأكسدة مثل السيانات والفينولات والأحماض العطرية وغيرها .

$$H_2O_2 + HA \longrightarrow 2H_2O + A$$

HA = مادة مانحة للهيدروجين وقابلة للأكسدة .

يتم الكشف عن هذا الأنزيم، عن طريق إضافة الماء الأكسجيني ومادة أخرى مستقبلة للأكسجين تقوم بدور دليل التفاعل مثل االجاياكول (gaiacol) الذي يعطي نتيجة التفاعل لوناً أحمر، أو بارافينيلين ثنائي الأمين الذي يعطي لوناً أزرق مسوداً عندما يكون التفاعل إيجابياً . استخدم هذا الاختبار سابقا لضبط البسترة على درجة حرارة عالية 80 مْ لمدة 1 – 2 دقيقة .

يقوم اللاكتوبيروكسيداز بأكسدة السيانات NC – S ويؤدي لتشكل مركبات مضادة لنمو البكتريا، فتمنع نمو عدد من البكتريا موجبة الغرام، ولكن إيقاف نمو هذه البكتريا يكون قابلا للانعكاس، بينما يتوقف بشكل غير عكوس نمو بعض البكتريا سالبة الغرام مثل *ps. Fluorescence* و *e . coli* ، ولكن هذه المواد غير فعالة تجاه جراثيم *bacillus* ، ويبدو إن المادة الفعالة هي الهيبوسيانات .يحوي الحليب ما بين 0.17 –0.25 mM من SCN.للتفاعل السابق أهمية حيوية خاصة في مجال علوم الألبان، حيث يعد مانعاً لنمو بعض البكتريا المنتجة للحموضة.مثل بكتريا *s. agalactiae* : و *s . pyogenus*. وكذلك بكتريا *lactoacillus*.

تم اعتماد نظام حفظ الحليب الخام باللاكتوبروكسيديز من قبل هيئة الدستور الغذائيCodex Alimentarius عام 1991 ويشكل حاليا الطريقة الوحيدة المعتمدة لحفظ الحليب الخام إضافة للتبريد، بعد تقييم من قبل لجنة الخبراء المشتركة. يعمل نظام اللاكتوبيروكسيداز عن طريق إعادة تنشيط أنزيم اللاكتوبيروكسيداز، الموجودة بشكل طبيعي في الحليب الخام، من خلال إضافة سيانات ومصدرا من البيروكسيد. وهذا يؤدي إلى منع التمثيل الغذائي للبكتيريا الموجودة في الحليب وبالتالي منع تكاثرها.

يتم النظام من قبل منظمة الأغذية والزراعة كوسيلة فعالة لزيادة مدة صلاحية الحليب الخام في البلدان النامية لأسباب اقتصادية أو لعدم استخدام مرافق التبريد للحفاظ على جودة الحليب الخام، ويشكل استخدام نظام اللاكتوبيروكسيداز في المناطق التي تفتقر حاليا لبنية تحتية كافية لجمع الحليب السائل، ضماناً لإنتاج حليب آمن وصحي.

7-2-2- الزانثين أكسيداز: reductase aldehydique أو xanthine oxydase

يحوي الحليب كمية لا بأس بها من هذا الأنزيم (0.12 غ / لتر). وهو يقوم بتفاعلات أكسدة متنوعة لا سيما أكسدة الهيبوزانثين مكوناً الزانثين كما يعمل على أكسدة الزانثين معطياً حمض البولة والماء الأكسجيني و يقوم بأكسدة الألدهيدات إلى حموض عضوية .

hypoxanthine + H2O + O2 ⟶ xanthine + H2O

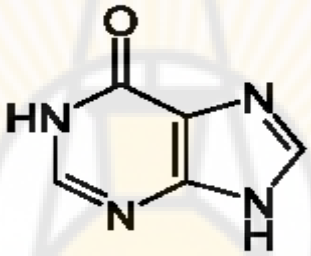
xanthine + H2O + O2 ⟶ uric acid + H2O2

RCHO + H2O + O2 ⟶ RCOOH + H2O2

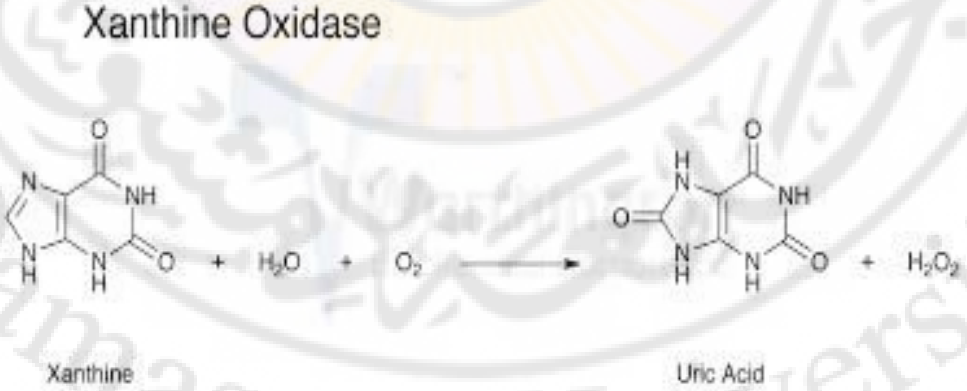
زانثين أكسيداز

وفي بعض الظروف يمكن أن يشكل ايون سوبر اكسيد

RH + H2O + 2 O2 ⟶ ROH + 2 O2− + 2 H



هيبوزانثين



يــتم الكشــف عــن هــذا الأنــزيم بإرجــاع أزرق الميثيلــين بوجــود ألدهيــد (كالفورمالدهيد) مثلاً، حيث يتم اختزال لون أزرق الميثيلين وتتم أكسدة الالدهيد .

يحوي الحليب كمية قليلة من مادة التفاعل، ومع هذا فالكمية المحررة من H_2O_2 نتيجة التفاعل يمكن إن توقف نشاط بعض البكتريا ، ويعتقد بأن لهذا الأنزيم علاقة بتطور الطعم المؤكسد لاستخدامه الأكسجين الذري .

يرتبط الأنزيم بشدة بأغشية الحبيبات الدهنية حيث وجد إن نشاطه ضعيف في الحليب الفرز. يوجد هذا الأنزيم في أنواع الحليب كافة ، ولقد اعتقد بعضهم سابقاً إن حليب الإنسان لا يحتوي عليه.

يعتقد بعضهم إن تجنيس الحليب يزيد من فاعلية هذا الأنزيم، ويعتقد آخرون إن التجنيس يؤدي إلى فقد نسبة كبيره من نشاطه تقدر ب 3/2 من نشاطه الأصلي .

يطلق على هذا الأنزيم أيضاً اسم SCHARDINGER ، وزنه الجزيئي مرتفع 257000، وهو يقاوم درجات الحرارة المرتفعة نسبياً ولكن بصورة أقل من السابق، فهو يتخرب بالتسخين لدرجة 80 مْ لمدة 10 ثوانٍ .

يزداد نشاطه عند التسخين لدرجات غير كافية للقضاء عليه ، وربما يعود ذلك للقضاء على مانع لنشاط الأنزيم بالحرارة .

7-2 - -3 – الكاتالاز CATALASE :

يعمل هذا الأنزيم على تفكك الماء الأكسجيني إلى ماء وأكسجين

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

يوجد الكاتالاز في الحليب الخام، ولكن نسبته في الحليب تزداد بزيادة محتواه من الكريات البيضاء، أو عند احتوائه على أعداد كبيرة من البكتريا، ولذا يستخدم اختبار الكاتالاز في تقدير نوعية الحليب الصحية . حيث يكون نشاط هذا الأنزيم مرتفعاً في الحليب الناتج عن حيوان مصاب بالتهاب الضرع، وفي اللبأ أيضاً .

يتبدل محتوى الحليب من هذا الأنزيم بحسب عدة عوامل منها عرق الحيوان، نوع الحيوان، وطبيعة الغذاء، ومرحلة الحلابة .

يوجد الأنزيم مع الكازئين المتعادل كهربائياً ، كما يوجد بنسبة جيدة في القشدة، لذا يعتقد إنه يرتبط بالطبقة الليبو– بروتينية المكونة لغشاء الحبيبة الدهنية .

للأنزيم نشاط أعظمي في وسط معتدل (pH 6.8– 7) وهناك أنواع أخرى من الكاتالاز يكون نشاطها أعظمياً ضمن مجال PH يتراوح بين 4 و 11، ويختفي نشاط هذا الأنزيم بالتسخين لدرجة 65 مْ لمدة 30 دقيقة .

يسمح في بعض الدول بإضافة الماء الأكسجيني للحليب المعد لصناعة الجبن، بغرض حفظه لحين الاستعمال، حيث يتفكك بوساطة الكاتالاز الطبيعية للحليب أو المضافة له . والجدير بالذكر إن نقص الكاتالاز لدى الإنسان يزيد من احتمال الإصابة بمرض السكري.

يستخدم الكاتالاز في صناعة الأغذية لإزالة بيروكسيد الهيدروجين من الحليب قبل إنتاج الجبن. كما يستخدم في أغلفة الطعام حيث إنه يمنع الطعام من الأكسدة.

7– 2 – 4 – سوبر أكسيد ديسموتاز

(S.O.D) SUPER OXYDE DISMUTASE

يكون في الأنسجة الحيوانية والنباتية وفي البكتريا ، ولوحظ وجوده في الحليب .
له عدة نماذج تختلف باختلاف المساعدات الأنزيمية، والشكل الأكثر وجوداً يحتوي النحاس والحديد والمنغنيز والنيكل. الوزن الجزيئي لهذا النمط بحدود 32000 .
يعمل هذا الأنزيم على تحويل أنيون O2 في وسط مائي إلى ماء أكسجيني وفي حالة الأنزيم الحاوي على النحاس والتوتياء يمكن كتابة التفاعل التالي

$$S.O.D - CU^{++} + O2 \longleftrightarrow S.O.D.\text{-}CU^{+} + O2$$

$$S.O.D.\text{-}CU^{+}\ O2 + 2H^{+} \longleftrightarrow S.O.D\text{-}CU^{++} + H2O2$$

- $M^{(n+1)+}\text{-SOD} + O_2^{-} \rightarrow M^{n+}\text{-SOD} + O_2$
- $M^{n+}\text{-SOD} + O_2^{-} + 2H^{+} \rightarrow M^{(n+1)+}\text{-SOD} + H_2O_2$.

where M = Cu (n=1) ; Mn (n=2) ; Fe (n=2) ; Ni (n=2).

لا يفقد الأنزيم نشاطه بالبسترة البطيئة (63 مْ لمدة 30 دقيقة)، ويفقد 50% من نشاطه بالبسترة السريعة (72مْ لمدة 15 ثانية) ولذا فهو ذو فائدة هامة في حفظ الحليب ومنتجات الألبان نظراً لإنتاج الماء الأكسجيني الذي يؤدي دور مادة حافظة في الحليب.

يؤدي وجود هذا الأنزيم بكمية كافية في الحليب ، إلى إيقاف أكسدة دهن الحليب، وهناك فكرة لاستخدام هذا الأنزيم في حفظ الحليب ومنتجاته نظراً لاستخدامه لأيون $O2^{-}$، الذي يؤدي دوراً هاماً في الأكسدة، ويحوله إلى H2O2.

يتم إنتاجه أيضاً من قبل خلايا الدم البيضاء عند الإنسان لقتل لبكتريا عند الإصابة بالعدوى، كما تنتجه بعض البكتريا لحماية نفسها.

7– 2– 5 – السلفهأيدريل أكسيداز SULFHYDRYLOXYDASE :

تم عزله من الحليب ، وزنه الجزيئي 89000. يعمل هذا الأنزيم على خلق جسور كبريتية، ويجري التفاعل مع مختلف مجموعات السلفهأيدريل ومن ضمنها السستيئين الموجود في البروتينات .

يجري التفاعل بوجود الأكسجين ، ويتشكل الماء الأكسجيني

$$2\ R - SH + O2 \longrightarrow R - S - S - R + H2O2$$

يحافظ الأنزيم على 60% من نشاطه بعد البسترة. ويتوضع 3/2 كمية الأنزيم الموجود في الحليب على غشاء الحبيبة الدهنية .

يستخدم هذا الأنزيم في تحسين صفات دهن الحليب المعقم بطريقة UHT حيث يستخدم لأكسدة مجموعات SH لمنع ظهور الطعم المطبوخ ، والجدير بالذكر إن أكسدة 3/2 المجموعات الموجودة في الحليب ضرورية لمنع ظهور هذا الطعم .

7– 3 – أنزيمات الحلمأة : HYDROLASE

7– 3 – 1 – الليباز والأستراز:Lipases and esterases

يعد هذا الأنزيم عاملا هاماً في تزنخ الحليب، وهو يعمل على تحلل دهن الحليب إلى أحماض دهنية وغليسرول .

يعتقد بعضهم بوجود أكثر من أنزيم يقوم بتحلل الدهن يمكن اختصارها على الشكل التالي:

1- نموذج أ :هيدرولاز أسترات الكربوكسيل (أريل استراز)EC 3.1.1.2 والذي يقوم بتحلل الأسترات العطرية مثل الفينيل أستات ويبدي نشاطاً ضعيفاً تجاه ثلاثي البيوترين (غليسيريد ثلاثي يحوي ثلاثة أحماض دهنية حاوية أربع ذرات كربون (حمض الزبدة).ولا يتوقف نشاطه بالفوسفات العضوية .

2- نموذج ب :غليسرول ثلاثي الكربوكسيل استراز (استراز اليفاتية) هو الليباز EC 3.1.1.3 الأكثر نشاطاً على الأسترات الأليفاتية ولها نشاط ضعيف على الأسترات العطرية ويتوقف نشاطها بالفوسفات العضوية .

3- نموذج ج : كولين استراز EC 3.1.1.7و EC 3.1.1.8)وهي أنزيمات أكثر نشاطاً على أسترات الكولين وذات نشاط أقل على الأسترات العطرية والأليفاتية، ويتوقف نشاطها بالفوسفات العضوية .

يتراوح معدل الأنزيمات الثلاثة السابقة في الحليب الطبيعي ب 3 – 10 – 1 ولكن يزداد معدل النموذج أ في الحليب الناتج عن حيوان مصاب بالتهاب الضرع، ومن الناحية التصنيعية فإن للنموذج ج أهمية قليلة في صناعة الألبان .

يقوم الليباز بتحلل الروابط الاسترية للأسترات المستحلبة عند السطح ألفاصل بين الماء والدهن وبعضها ذو نشاط ضعيف تجاه الاسترات الذوابة، ويقوم البومين مصل الدم وأيونات الكالسيوم بتحفيز النشاط الأنزيمي التي تقوم بربط الأحماض الدهنية الحرة ذات الدور المثبط للتحلل الدهني.

نسبة بسيطة من التحلل الدهني تحدث في الحليب الطبيعي حيث إن أكثر من 90% من النشاط المحلل للدهون يرتبط بمذيلات الكازئين والتي تشكل الغلسريدات الثلاثية الركيزة الأساسية لها والتي تكون محمية بغلاف الحبيبة الدهنية الذي يحيط بها، لذا فإن أي عملية تسبب هدم غلاف الحبيبات الدهنية في الحليب تسبب زيادة النشاط الأنزيمي ويحدث التزنخ.

4- بالإضافة إلى الليباز المرتبط بغشاء الحبيبة الدهنية (LIPASE MEMRANAIRE)، يوجد الليباز البلازمي أي الموجود في بلازما الحليب (LIPASE PLASMATIQUE). أما في الوقت الحاضر فالمعروف هو وجود أنزيم واحد وهو المسؤول عن التحلل الدهني للحليب .

يملك هذا الأنزيم خواص مشابهة لليباز الموجود في الأنسجة والمسماة ليبو بروتين – ليباز LIPOPROTEINE –LIPASE، لأنها تتدخل في استقلاب الليبيدات – البروتينية الموجودة في بلازما الدم .يتطلب هذا الأنزيم لعمله مادة من طبيعة ليبو بروتينية موجودة في مصل الدم هي HDL. وتوجد هذه المادة بكميات قليلة في الحليب، وهذا يفسر فعالية هذا الأنزيم حتى بغياب مصل الدم، ولكن الفعالية الناتجة تكون ضعيفة. ويحتمل إن يعتمد التحلل التلقائي لدهن الحليب على كمية HDL القادمة من الدم. من جهة أخرى فإن وجود الألبومين ضروري لاستقبال الأحماض الدهنية المتحررة .

يعد الحليب من المصادر الغنية بالليباز الليبوبروتيني وهو يتشكل في الثدي، المكان الذي يساعد على نقل الأحماض الدهنية للدهن البروتيني الدموي لإدخاله في الغلسيريدات الثلاثية في دهن الحليب .يحوي حليب الأبقار 1 – 2 مغ / لتر من الليباز، ويوجد بنسبة كبيرة في الحليب الفرز فهو يرتبط بشدة بالكازئينات .

يشبه ليباز الحليب في بعض خواصه البنكرياسي، فلهما التخصص في الوظائف الأولية للغليسريدات نفسها (موقع 1 ، 3) وهو يحلل بشكل منفصل الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة، وهو حساس جداً للفلور والمعادن وللماء الأكسجيني .

يحوي الأنزيم في تركيبه كربوهيدرات، وزنه الجزيئي قريب من 50000، وهو يوجد على شكل جزيئين مرتبطين معاً. نقطة التعادل الكهربائي للأنزيم تكون على 9 . وله نشاط أعظمي على pH يتراوح بين 7 و 8 ، وهو ثابت في وسط حامضي .

لا يقاوم هذا الأنزيم درجات الحرارة العالية، فهو يتهدم بسرعة على درجات حرارة أعلى من 60 مْ فهو يتهدم بالبسترة، كما يتهدم بالضوء أيضاً، كما يتهدم هذا الأنزيم ببطء حتى على درجات حرارة منخفضة (37) مْ، وبهذا يتميَز عن ليباز من أصل بكتيري تفرزه البكتريا المحبة للبرودة في الحليب مثل *pseudomonas* حيث يملك الأنزيم الأخير مقدرة عالية على مقاومة درجات الحرارة العالية نسبياً .

ب – ليباز أخرى :

يتزنخ دهن الحليب الناتج في نهاية مرحلة الإدرار، بشكل أكبر من الحليب العادي، وكذلك دهن الحليب الناتج عن حيوان مصاب بالتهاب الضرع، ويعود السبب إلى المستوى العالي لنشاط أنزيم الليباز الطبيعي، وليس بسبب وجود أنزيمات أخرى في الحليب. ومع هذا، هناك عدة أنواع من الأنزيمات المحللة للدهون وتنشط بالحالات التالية :

1 – يحوي اللبأ ليبازاً مختلفاً عن ليباز الحليب الطبيعي، فلا يزداد نشاط هذا الأنزيم بوجود مصل الدم كما هو الحال بالنسبة لليباز الحليب الطبيعي، ولا يرتبط

بالكازئين (يوجد في المصل المتعادل كهربائياً). وهو ثابت على pH معتدل وعلى 37 مْ، يختفي هذا الأنزيم بعد الولادة بعدة أيام، ويأخذ الليباز الطبيعي محله .

2 –بالإضافة إلى الليباز الليبوبروتيني، يوجد في حليب المرأة ليباز آخر ينشط بوساطة أملاح الصفراء، ويقاوم الأشعة فوق البنفسجية، ويبدو إنه غير موجود في حليب الثدييات الآخرى .

3 – لا يحوي الحليب الطبيعي على فوسفوليباز الذي يقوم بتحلل الليسيثين ، ولكن حفظ الحليب على درجات حرارة منخفضة يعرضه للتلوث ببكتريا منتجة لهذا الأنزيم، والذي يعد مسؤلاً عن ظهور عيوب الطعم وخاصة الطعم المر.

يتزنخ حليب الإنسان بسرعة أكبر من حليب الأبقار، مما يؤدي إلى انخفاض سريع في الpH على درجات حرارة منخفضة .

7– 3 – –2 –الفوسفاتاز PHOSPHATASE :

يحوي الحليب أنزيمات تُحلل الأسترات الفوسفورية :

أ – الفوسفاتاز القلوية (EC 3.1.3.1): LA PHOSPHATASE ALKALINE :

يهدم هذا الأنزيم رابطة استرية واحدة للفوسفات. وتختلف درجة الحموضة المناسبة لعمل هذا الأنزيم باختلاف طبيعة الركيزة، حيث أن ال pH المفضل لعمله يكون بحدود 9 – 10، مع المواد ذات الوزن الجزيئي الصغير كالفوسفوسيرين مثلاً. بينما يتحلل الفوسفور من الكازئين بشكل اسرع على pH قريب من 7 .

يتكون هذا الأنزيم من بروتين يحتوي على جزء كربوهيدراتي، كما يحتوي في تركيبه معدن أيضاً، ويتطلب نوعين من المعادن كي يكون نشاطه أعظمياً.(التوتياء أو الكوبالت، الذي يعد ضرورياً والمغنزيوم الذي يعمل على تنشيط التفاعل .

الوزن الجزيئي للأنزيم 170000، وهو يرتبط بالدهن فالقسم الأعظم منه في القشدة، أما الحليب الفرز فيحتوي كمية قليلة منه. ولكنه يوجد في المخيض الناتج بعد خض القشدة المستخدمة في صناعة الزبدة . ويعتقد بأنه يرتبط بغلاف الحبيبة الدهنية .

يزداد نشاط هذا الأنزيم عند نهاية فترة الحلابة ويقل مع تقدم الحيوان في السن، وهناك علاقة بين كمية الأنزيم وكمية المادة الدهنية في الحليب .

يقاوم هذا الأنزيم درجات الحرارة أكثر من مقاومة البكتريا المرضية الموجودة في الحليب، لذا يستخدم تهدم هذا الأنزيم بالحرارة كدليل على قتل البكتريا المرضية كافة (اختبار البسترة). ويتم اختبار الفوسفاتاز بتقدير كمية الفينول المتحرر من الفينيل فوسفات ثنائية الصود أو أحد مشتقاته بطريقة لونية .

$$C6H5 - OPO3\ Na2 + H20 \longrightarrow C6HH5OH + PO4\ Na2H$$

يمكن تطبيق هذا الاختبار على الزبدة والأجبان، وعند تطبيقه على الأجبان، يجب إن نأخذ بالحسبان إن البكتريا الموجودة في الجبن تفرز هذا الأنزيم، في فترة الإنضاج، وهكذا يكون هذا الاختبار أولاً سلبياً ثم يصبح إيجابياً .يلاحظ أحياناً عودة النشاط الأنزيمي للفوسفاتاز القلوية بعد المعاملات الحرارية، بعد فترة من التخزين على درجات حرارة مرتفعة، حيث يكون هدم الأنزيم عكوساً في هذه الحالة .

يكون تركيز الأنزيم في حليب المرأة أقل ب 40 مرة من حليب الأبقار.يحلل هذا الأنزيم السيرين المفسفر في الكازئين عندما يكون ال pH منخفضاً حيث يكون النشاط الأعظمي لهذا الأنزيم على pH 4.5 ، ويمكنه إن يحلل الفينيل فوسفات أيضاً .

ب – الفوسفاتاز الحامضية LA PHOSPHATASE ACID

هو Acid phosphomonoesterase (EC 3.1.3.2)

يوجد في الحليب الفرز وفي القشدة، وهو من الأنزيمات المقاومة لدرجات الحرارة العالية للحليب، حيث يحافظ على نشاطه حتى على درجة حرارة 95 مْ .يحوي هذا الأنزيم معدناً في تركيبه .يملك نشاطاً أعظمياً ضمن pH 4 ، يفقد الأنزيم من 10 –20% من نشاطه بالبسترة ويحتاج لدرجة حرارة قدرها 88مْ لمدة 30 دقيقة ليفقد نشاطه بالكامل.

لا يحوي الحليب المعقم بالحرارة فوق العالية على الأنزيم ولا يحدث إعادة نشاط للأنزيم االمهدم بوساطة أيونات معدن ال MG^{+2} كالفوسفاتاز القلوية ولكنه يستعيد جزءاً من نشاطه بوساطة أيونات MN^{+2}، ويتوقف نشاطه تماماً بالفلورايد، ويشكل نشاط الفوسفاتاز الحامضية 2% فقط من نشاط الفوسفاتاز القلوية .يكون نشاط الأنزيم أعظمياً بعد الولادة ب 5 – 6 أيام ثم ينخفض حتى نهاية مرحلة الحلابة .

يحلل الأنزيم بشكل رئيسي أسترات الفوسفات بما فيها ثمالات فوسفوسيريل الكازئين، وزنه الجزيئي 42000 دالتون ونقطة التعادل الكهربائي للأنزيم هو 7.9، والأنزيم هو بروتين كربوهيدراتي.

وعلى الرغم من إن كمية الفوسفاتاز الحامضية أقل بكثير من كمية الفوسفاتاز القلوية في الحليب إلا أن ثباته الكبير تجاه الحرارة ونشاطه المرتفع ضمن ال pH الحمضي يضفي عليه صفات تكنولوجية هامة، حيث إن نزع الفوسفور من الكازئين يقلل من إمكانية بناء روابط مع Ca^{+2} الذي يتفاعل مع كازئين كابا الذي يتميز بثباته الحراري. يزداد نشاط هذا الأنزيم بحدود 4 – 10 مرات في الحليب الناتج عن حيوانات مصابة بالتهاب الضرع، ويحوي الحليب على ثلاثة أيزوميرات للأنزيم أحدها الفوسفات الحامضية الداخلي،أما الأنزيمان الآخران فمصدرهما هو الخلايا الجسمية ، والجدير بالذكر إن الأنزيمات التي تفرزها الخلايا الجسمية تتهدم بالحرارة ولا توجد في الحليب المعقم بالحرارة فوق العالية .

7- 3 -3- البروتياز LA PROTEASE :

يحوي الحليب الطبيعي على أنزيم يحلل البروتينات وهو ليس من أصل بكتيري، يشبه هذا الأنزيم في فعله أنزيم التربسين فهو يهدم الرابطة الببتيدية وخاصة المجموعات الكربوكسيلية للارجنين والليزين . يملك البروتياز نشاطاً أعظمياً على pH قلوي، ويعتقد بعضهم إن له نشاطاً أعظمياً يتراوح بين pH (6.5 – 9)، وهذا يدعو للاعتقاد بوجود أكثر من أنزيم .

ترتبط بروتياز الحليب بالكازئينات وتترسب معها على pH 4.6. ولا يمكن فصل هذه الأنزيمات عن الكازئينات بطرق التقانة العادية للكازئينات. تتهدم هذه الأنزيمات عند تسخين الحليب لدرجة 80 مْ لمدة 10 دقائق. لذا فهويعد من الأنزيمات المقاومة لدرجات الحرارة العالية، (أعلى من 80 مْ ولكن لفترة قصيرة ، حيث لوحظ نشاط أنزيمات البروتياز في الحليب المعقم بطريقة UHTوالتي يعامل فيها الحليب على الدرجة 140 –150 مْ لمدة 1 –2 ثانية، وخاصة في الحليب المخزن على 30 مْ. وهذا يفسر ظاهرة تخثر عبوات الحليب المعقم أحياناً).

أ – البروتياز القلوية : LA PROTEASE ALKALINE :

يشكل نشاط هذا الأنزيم 80% من النشاط الأنزيمي المحلل للبروتينات، وزنه الجزيئي 48000 تقريباً . وله نشاط أعظمي على pH 8،وعلى درجة حرارة 35 مْ ويحتفظ ب 20% من نشاطه على الدرجة 5 مْ، وهو يشبه أنزيم بلاسمين الدم وربما وصل إلى الحليب عن طريق دم الحيوان .يهدم هذا الأنزيم كازئين بيتا وينتج عنه كازئينات غاما1، غاما 2، غاما 3، والبروتيوز ببتون .يحتوي الحليب كمية من الأنزيم (البلاسمين) أكبر بأربع مرات من كميته في الدم، يرتبط الأنزيم بمذيلات الكازئين ويتحرر منها عندما ينخفض ال pH إلى 4.6، بينما يوجد مثبطات الأنزيم ومنشطاته في مصل الحليب .تزداد كمية الأنزيم في الحليب مع تقدم مرحلة الحلابة وبزيادة عدد مرات الحلابة اليومية وكذلك عند إصابة الحيوان بالتهاب الضرع.

يتم استخلاص الأنزيم من الكازئين عند درجة حموضة 3.5 ثم ترسيبه بحلول كبريتات الأمونيوم ثم بتنقيته بطرق الكروماتوغرافيا المختلفة ومنها كراموتوغرافيا الألفة affinity chromatography. وثابت ضمن مجال رقم حموضة يتراوح بين 4 و9 . الجزء الأكثر حساسية للبلاسمين هو كازئين بيتا حيث تتهدم الروابط – lys28 lys29 و كذلك his– 106 lys 105، إضافة إلى glu108– lys107 منتجاً كازئينات غاما 1 (جزء من كازئين بيتا 29 –209) وغاما 2 (الجزء من بيتا 105

–206) وغاما 3 (الجزء من كازئين بيتا 108 –209)، كما يؤدي لإنتاج البروتيوز ببتون 5 (الجزء من كازئين بيتا 1 –105) وبرتيوز ببتون 8 بطيء slow (الجزء من بيتا 29 – 105) والبروتيوز ببتون 8 سريع fast، (الجزء من بيتا 1 – 29)، تشكل كازئينات غاما 3% من الآزوت الكلي للحليب وتصل إلى 10% مع تقدم مرحلة الحلابة، وتشكل البروتيوز ببتون نصف كازئينات غاما تقريباً.

يساهم البروتياز القلوية إضافة إلى أنزيم المنفحة في الهدم الأولي لبروتينات الحليب خاصة في الأجبان التي تتعرض لمعاملات حرارية مرتفعة كالأجبان السويسرية والإيطالية، كما يسبب نقص مردود الأجبان لأن البروتيوز ببتون تبقى في المصل عند 4.6 pH .

ب – البروتياز الحامضية : LA PROTEASE ACIDE :

يكون النشاط الأعظمي لهذا الأنزيم على pH(4)، وزنه الجزيئي 36000 . يعرف بالكاتيبسين Cathepsin D، يتهدم بالحرارة على الدرجة 70 مْ لمدة 10 دقائق، يشبه في تأثره أنزيم المنفحة فهو يهدم كازئين ألفاس1 ويعطي ألفاس1 – I وله دور هام في إنضاج الجبن، ولكن تأثيره المخثر للحليب ضعيف .

ج – بروتياز أخرى :

هناك أنواع أخرى من أنزيمات البروتياز الموجودة بكميات ضئيلة في الحليب وتزداد كمياتها عند الإصابة بالتهاب الضرع ويعتقد إنها مفرزة من قبل الخلايا الجسمية .

7– 3 –4– الأميلاز ألفا ALPHA AMYLASE :

يوجد في الحليب بنسبة ثابتة وهو يحلل النشا. يملك الأنزيم نشاطاً أعظمياً على pH(7) وعلى درجة حرارة 30 م . ترتفع نسبته في اللبأ، وفي حليب الأبقار المصابة بالتهاب الضرع، وهو يترسب مع الكازئينات، . يتم الكشف عن وجوده في الحليب باختبار اليود .

7- 3 – 5- الليزوزيم : lysozyme :

يقوم هذا الأنزيم بهدم السكريات المكونة للغلاف البكتيري لعدد كبير من الخلايا مما يؤدي إلى موتها. الوزن الجزيئي للأنزيم يتراوح بين 14000 و18000، وهو ثابت على درجات الحرارة العالية .يحوي حليب الإنسان كمية متغيرة من هذا الأنزيم تتراوح بين (40 و 500) مغ / لتر، ويحوي حليب الأبقار كمية ضئيلة منه تقدر ب 3000 مرة أقل من كميته الموجودة في حليب المرأة .يعتقد إن أصل هذا الأنزيم يعود للكريات البيض ويوجد في المصل بشكل كلي .لهذا الأنزيم أهمية خاصة في تغذية الصغار ومن هنا تبرز أهمية حليب المرأة في التغذية نظراً لمحتواه العالي منه وتعود الاهمية للأسباب التالية :

1 – يحسن هذا الأنزيم هضم كازئينات الأبقار

2 – يحرر الليزوزيم السكريات الأمينية والتي تعد عوامل نمو لبعض البكتريا مثل *lactoacillus fidius*

3– للأنزيم خواص محللة للبكتريا كما ذكرنا، وهذا يؤدي لحماية الحليب من التلوث .

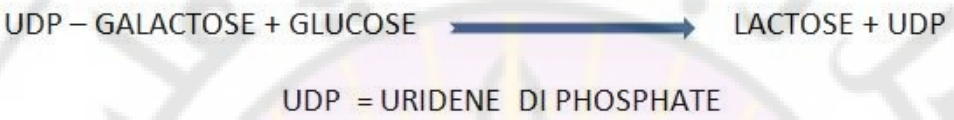
7– 4 – أنزيمات النقل :TRANSFERASE

7– 4 – 1 – ريبونيوكلياز : RIBONUCLEASE :

يحوي حليب الأبقار 25 ملغ / لتر تقريباً من هذا الأنزيم، بينما يحوي حليب المجترات الآخرى وحليب الإنسان كمية أقل ويقوم الأنزيم بنقل المجموعات الفوسفورية وللأحماض الأمينية، وهو يرتبط ببروتينات المصل، ويوجد بنسبة ضئيلة في القشدة .الوزن الجزيئي للريبونيوكلياز A 13000، وهو يقاوم درجات الحرارة العالية، فهو لا يتخرب بتعقيم الحليب بطريقة .U.H.T، كما يقاوم عمل مانعات الأنزيمات مثل . E.D.T.A.

7-4 -2- اللاكتوزسإنتيتاز LACTOSE SYNTHETASE :

يوجد هذا الأنزيم في الحليب وفي الأنسجة المفرزة للحليب في الضرع ، يقوم هذا الأنزيم باصطناع اللاكتوز حسب التفاعل التالي:



UDP = URIDENE DI PHOSPHATE

يحوي الأنزيم في تركيبه سكراً ، وزنه الجزيئي 42000 .

7– 5- الأنزيمات المخثرة للحليب :

استخدمت الأنزيمات المخثرة للحليب منذ زمن بعيد للحصول على الجبن، وحضّرت من عدة مصادر (ميكروبي – حيواني – نباتي) وتم فيما بعد الحصول على أنزيم الرينين من معدة الأبقار، على شكل مستخلص خام يسمى المنفحة، وتم استخدامه بشكل واسع في صناعة الأجبان. .

الأنزيمات المخثرة للحليب هي بروتياز تحطم السلاسل الببتيدية للبروتينات في داخل السلسلة الببتيدية، وهي بذلك تختلف عن بقية الأنزيمات المهدِّمة للروابط الببتيدية في مناطق مختلفة من السلسلة الببتيدية (بروتياز).ونبين في الجدول (7-2)تصنيف بروتياز الحليب حسب الاتحاد الدولي للكيمياء الحيوية 1984.

جدول 7 -2 : تصنيف البروتياز حسب

2010، University of Pune،Shiv ShankarPH.D. Thesis

رقم EC	نمط البروتياز	فعل الأنزيم
ببتيداز تحطم السلسلة الببتيدية من خارج السلسلة (الأطراف)		
3- 4 -11	أمينو ببتيداز	تنفصل ثمالة من الطرف الأميني
3 – 4- 13	دي ببتيداز	التأثير فقط على الببتيدات الثنائية
3 – 4 –14	دي ببتيديل ببتيداز ثري ببتيديل ببتيداز	ينفصل ببتيد ثنائي من الطرف الأميني ينفصل ببتيد ثلاثي من الطرف الأميني
3 – 4 –15	ببتيديل دي ببتيداز	ينفصل ببتيد ثنائي من الطرف الكربوكسيلي
3 -4 – 16	كربوكسي ببتيداز (سيرين)	تنفصل ثمالة من الطرف الكربوكسيلي (سيرين في الموقع الفعال)
3 – 4 -17	كربوكسي ببتيداز (ميتاللو)	تنفصل ثمالة من الطرف الكربوكسيلي (يتطلب الفعل وجود معدن)
3 – 4- 18	كربوكسي ببتيداز (سستيئين)	تنفصل ثمالة من الطرف الكربوكسيلي (يتطلب الفعل وجود سستيئين)
3 -4- 19	أوميغا ببتيداز	تنفصل ثمالة من الطرف الأميني أو الكربوكسيلي
اندو ببتيداز		
3 – 4 – 21	سيرين اندو ببتيداز	سيرين في الموقع الفعال
3 – 4 – 22	سستيئين اندو ببتيداز	سستيئين في الموقع الفعال
3 – 4 - 23	اسبارتيك اندو ببتيداز	حمض اسبارتيك في الموقع الفعال
3 – 4 - 24	ميتاللو اندو ببتيداز	معدن في الموقع الفعال
3 – 4 - 99	اندو ببتيداز غير معروفة آلية التحفيز	

تقسم الكربوكسي ببتيداز إلى ثلاث مجموعات :

1- سيرين كربوكسي ببتيداز ذات النشاط الأعظمي على pH حامضي، يتوقف نشاط هذه الأنزيمات بوساطة DFP أيزوبروبيل فليورو فوسفات . Isopropylflorophosphate

2- ميتاللو كربوكسي ببتيداز هي تحتاج لكاتيونات ثنائية الشحنة للقيام بنشاطها .

3- سستيئين كربوكسي ببتيداز والتي تعتمد على مجموعات SH . في نشاطها .

تهاجم أغلب البروتياز البروتينات المعرضة لعمليات هدم جزئي كما تهاجم بعض البروتينات الخام .

تقسم هذه المجموعة من الأنزيمات بحسب آلية عملها لعدة صفوف :

1- السيرين بروتياز : تملك في مركزها النشيط هستديناً HIS أو سيريناً SER ، كأنزيمات البنكرياس كالتربسين والكيموتربسين .

2- الثريونين بروتياز: تملك في مركزها النشط ثريونيناُ THR .

3- الإسبارتيك بروتياز : تملك حمض الإسبارتيك في مركزها الفعال .

4- الميتاللو بروتياز : تستخدم أيونات معدنية للقيام بنشاطها الأنزيمي .

5- السستيئين بروتياز : تملك في مركزها الفعال سستيئيناً CYS . تشمل معظم الأنزيمات ذات الأصل النباتي كالبابائين والفيسين .

6- غلوتاميك بروتياز : تملك حمض الغلوتاميك في مركزها الفعال

7-5 – 1 الأنزيمات المستخرجة من النباتات الراقية

تستطيع بعض الأنزيمات المستخرجة من بعض النباتات إن تخثر الحليب ولكن نشاط هذه الأنزيمات على بروتينات الحليب عال ولا يقتصر على تحطيم الرابطة الببتيدية (met– phe 105 –106). في كازئين كابا بل تحطم روابط ببتيدية أخرى مما ينجم عنه خسارة في المردود، كما يؤدي إلى بعض عيوب الطعم والنكهة في الجبن الناتج .وأهم هذه الأنزيمات :

أ – البابائين papaine :

يستخرج البابائين من قشرة نبات carica papaya. يخثر هذا الأنزيم الحليب ولكنه يملك قدرة عالية أيضاً على هدم البروتينات فهو يملك نشاطاً مختلفاً على البروتينات مثل امينوببتيداز، اندوببتيداز وببتيداز ثنائي ببتيديل، وتشمل أنزيمات من النوع اكزوببتيداز واندوببتيداز . البابائين من الأنزيمات المقاومة نسبياً للحرارة ويكون نشاطه أعظمياً عند درجة حرارة قدرها 60– 70 مْ. يستخدم الأنزيم في تطرية اللحوم ويستخدم كذلك كمبيض في تصنيع معجون الأسنان.

ب – الفيسين ficine :

يوجد هذا الأنزيم في قشرة عدة أنواع تابعة للجنس ficus كالتين. وأحسن المصادر لهذا الأنزيم هو ficus carica، تحتاج هذه الأنزيمات كما هو الحال في البابائين إلى مجموعة SH حرة للقيام بنشاطها.

كما إن هناك أنزيمات أخرى من أصل نباتي قادرة على إن تخثر الحليب وتستخدم في صناعة الجبن أو في الحصول على ببتيدات ذات نشاط حيوي.

7– 5 – 2 – أنزيمات مخثرة للحليب ذات أصل بكتيري :

إن البحث عن أنزيمات بديلة للمنفحة قاد البحاثة إلى التحري عن عدد من البروتيناز المفرزة خارج الخلايا البكتيرية . وتبين إن للأنزيمات الناتجة عن البكتريا التالية أهمية خاصة :

Streptococcus liquifaciens

Micrococcus caseolyticus

bacillus cerus

bacillus polymexa

bacillus cheddar

bacillus coagulans

bacillus sutilis

تفرز هذه البكتريا أنزيمات قادرة على تخثر الحليب، وحاول بعض الباحثين استخدامها في صناعة الجبن. ووجد بعضهم إن الأنزيمات المفرزة من قبل *BACILLUS CERUS* تهدم الكازئين الكلي بسرعة(ألفا كازئين وبيتا كازئين). مما سبب خسارة في المردود. كما وجد بعضهم إن البروتياز المفرز من قبل B . *sutilis* غير متخصص ويسبب ضياع قسم من البروتينات مع المصل ولكن جبن الشيدار cheddar المصنوع باستخدام هذا الأنزيم يملك طعماً مقبولا وهو يلائم استخدام هذه الأنزيمات صناعة الأجبان القاسية .

توجد الأنزيمات الناتجة عن الأحياء الدقيقة (بكتيرية، فطرية أو من الخمائر) تحت أسماء مختلفة مثل Rennilase، Fromase، Marzyme، Hanilase .

7 – 5 – 3 – الأنزيمات المخثرة للحليب ذات الأصل الفطري :

تفرز بعض الفطور أنزيمات قادرة على تخثر الحليب ، وتمت دراسة الأنزيمات المفرزة من الفطور التالية :

Aspergillus oryzae

Aspergillus nidulans

Aspergillus glaucus

Syncephalastrum racemosum

Cladosporium hebarum

وتبين إن كل هذه الأنواع تفرز أنزيمات ذات قدرة أعلى من المنفحة في تخثر الحليب وهي تنشط على درجات حرارة أعلى من الحرارة الملائمة لعمل أنزيم المنفحة .

كما درست بعض خواص الأنزيمات المفرزة بوساطة *ENDOTHIA PARASITICA* و *MUCOR PUSILLUS VAR LINDT* و *MUCOR*

MIEHEI بشكل جيد وسمح باستخدامها بدلاً عن المنفحة في الولايات المتحدة الأمريكية بهدف صناعة بعض أنواع الجبن .

بروتياز تفرزه : *ENDOTHIA PARASITICA*

تم استخدام الأنزيمات المفرزة من قبل هذا الفطر في صناعة الجبن ، وتبين إن لهذه الأنزيمات قدرة في إسراع إنضاج جبن الشيدار . كما أن لهذا الأنزيم قدرة أكبر من المنفحة في تحطيم البروتينات ، كما أنه يسبب تزنخ الجبن عندما يكون نشاطه أعلى ب 70% من نشاط المنفحة الطبيعي .استخدم هذا الأنزيم في صناعة جبن الكاممبرت ولكن التحلل البروتيني كان عالياً والتأثير أقل مما هو عليه باستخدام المنفحة .يتلف الأنزيم على درجة حرارة 60 مْ . وعلى درجة حموضة 4.5 خلال خمس دقائق وهو أقل ثباتاً على pH 6 .

بروتياز تفرزه *MUCOR PUSILLUS VAR LINDT* :

تم استخدام هذا الأنزيم في صناعة بعض أنواع الجبن وتبين إن جبن EDAM و GOUDA المصنوعين باستخدام هذا الأنزيم كانت تختلف قليلا عن الجبن نفسه المصنوع باستخدام المنفحة

بروتياز تفرزه *MUCOR MIEHEI* :

استخدم هذا الأنزيم في أمريكا في صناعة جبن الأمنتال EMMENTAL ، كما استخدم في صناعة جبن EDAM و TILSIT ، وتبين إن الجبن الناتج يملك الخواص نفسها للجبن الناتج عند استخدام المنفحة في الصناعة . وأعطى المردود نفسه ولكن فترة الإنضاج كانت أقصر عند استخدام هذا الأنزيم ولم تظهر عيوب التزنخ في الجبن الناتج .

7– 5 – 4 – الأنزيمات المخثرة للحليب ذات الأصل الحيواني :

تم استخدام عدد كبير من الأنزيمات المخثرة للحليب ولكن الببسين الناتج عن الخنزير والببسين البقري والرينين هي الأنزيمات الرئيسة المستخدمة في صناعة الجبن.

الببسين الناتج عن الخنزير :

يمكن استخدام هذا الأنزيم في صناعة بعض أنواع الجبن، ولكن الجبن الناتج يملك بعض العيوب كالتزنخ، ولم يوص باستخدام هذا الأنزيم في الصناعة، حيث يكون زمن التخثر طويلا عند استخدام حليب غير حامضي، كما إن الخثرة الناتجة تكون طرية مما يؤدي إلى خسارة في الدهن .

يتناقص نشاط هذا الأنزيم على pH 6.3– 6.8، وإن استخدام كميات قليلة من هذا الأنزيم على pH 6.8 لا يؤدي لتخثر الحليب .

الببسين البقري :

لقد ازداد استخدام الببسين البقري في صناعة الأجبان نظراً لسهولة تحضيره من معدة العجول المتقدمة في السن، حيث يتكون الببسين عند العجول بعد الشهر الخامس من عمرها بينما توجد المنفحة في العجول الرضيعة .لا يختلف جبن الشيدار المصنوع بوساطة المنفحة عنه في الجبن المصنوع بوساطة الببسين .يختلف الببسين البقري في تركيبه عن الببسين الناتج عن الخنزير .

المنفحة :

1–أصلها : المنفحة هي أحد الأنزيمات المخثرة للحليب والمستخدمة في صناعة معظم أنواع الجبن العالمية .

تستخرج المنفحة من معدة الحيوانات المجترة (الأنفحة) قبل تغذيتها على العلف وهي تتألف من قسمين :

أ – القسم الأعظم هو الكيموزين

ب – القسم الثاني يوجد بنسبة بسيطة ويسمى الببسين .

يتوقف إفراز الكيموزين عند تغذية الحيوان على العلف بينما يزداد افراز الببسين ويصبح أعظمياً فيما بعد .

2 – تحضير المنفحة : بعد الحصول على الأنفحة يتم تنظيفها، ثم تجفف وتملح أو تجمد لحفظها لحين الاستعمال .

تجري العملية بفتح الأنفحة ، بعد تقطيعها تنقع في محلول ملحي خلال عدة أيام، ويضبط pH المحلول على 5.5 – 5 لتحريض نشاط الكيموزين. يتم فيما بعد ترشيح المستخلص وتوحيد قوة المنفحة وال pH والمحتوى من Nacl واللون وإضافة المواد الحافظة المسموحة .

يعبر عن قوة المنفحة بالعلاقة بين وحدة الوزن أو الحجم من المنفحة القادرة على تخثير عدد من الوحدات المعروفة من الحليب ضمن شروط محددة من الحرارة والزمن، وتختلف هذه الشروط حسب الطرق المعتمدة والمراجع المستخدمة. ففي فرنسا مثلاً تعد طريقة سو كسليه soxhlet الطريقة الرسمية وهي تحدد شروط. التخثر بأن يكون على الدرجة 35 مْ بعد 40 دقيقة. إن حفظ محلول المنفحة على درجة حرارة الغرفة يفقدها نشاطها ببطء، لذا يجب حفظه على درجة حرارة (صفر – 5 مْ) .توجد المنفحة على أشكال أخرى ، فهي توجد على شكل أقراص أو مسحوق، وهي أفضل للحفظ . ولكن المنفحة السائلة أسهل استخداماً .

3 – خواص المنفحة :الكيموزين هو بروتين ، وزنه الجزيئي 30000 ويملك نشاطاً مضاعفاً :

- نشاطاً عالياً مع كازئين كابا والذي يؤدي إلى زعزعة جسيمات الكازئين (مذيلات) في أثناء التخثر .
- نشاطاً ضعيفاً يؤدي إلى تحلل مختلف أجزاء الكازئين والذي يعد هاماً في أثناء مرحلة الإنضاج

يتأثر أنزيم المنفحة كبقية الأنزيمات بالحرارة والحموضة. ويكون نشاط الأنزيم أعظمياً على درجة حرارة 42 مْ و pH 5.5 .

7– 6 – تأثير الأنزيمات المخثرة للحليب :

أ – المظهر العام لظاهرة التخثر :

تشبه ظاهرة تخثر الحليب إلى حد كبير ظاهرة تخثر الدم، حيث :

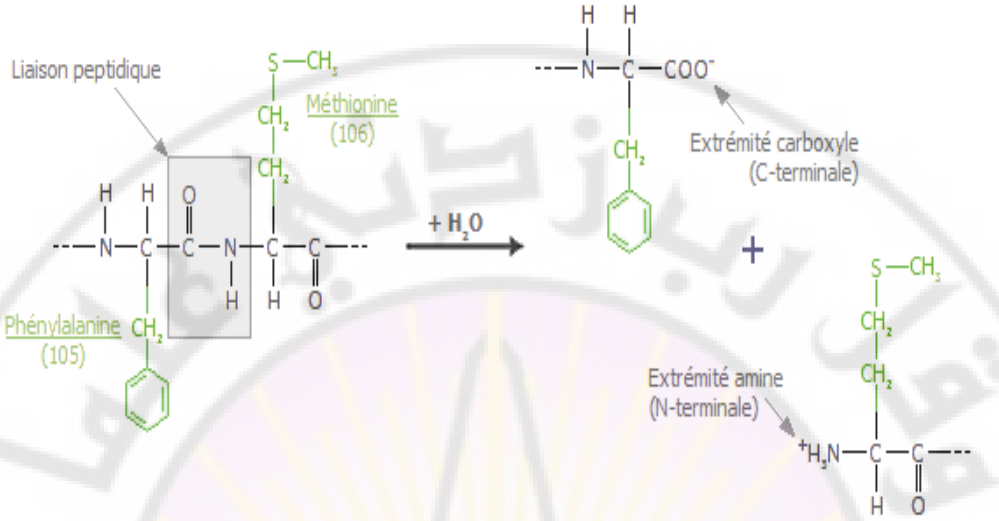
- تبدأ الظاهرة بتهدم جزئي للبروتينات حيث تتهدم الرابطة الببتيدية PHE – 106– 105 MET لكازئين كابا كما أسلفنا، ويقابله تحطيم الرابطة ARG –GLY في مولدات الألياف الدموية .
- يتحرر بنتيجة التحلل الأنزيمي للكازئين ببتيد كازئيني منحل. كما ينتج أيضاً ببتيد مشابه نتيجة تحلل مولدات الألياف الدموية، ولا تحتوي هذه الببتيدات على السستيئين ولا على التربتوفإن .

ب – كيمياء التخثر :

إن تخثر الحليب بوساطة المنفحة هو عملية هدم بروتيني للكازئين ويشكل نتيجة التفاعل الأنزيمي كازئين غير منحل أما المصل فيحتوي على جزء منحل جديد يمثل 6% من الكازئين الأصلي ويمكن إن نعبر عن هذه العملية بالتفاعل التالي:

فوسفوكازئينات الكالسيوم ← منفحة ← فوسفو بارا كازئينات الكالسيوم + ببتيد منحل

يتميز الباراكازئين عن الكازئين بأنه غير منحل بوجود كمية ضعيفة من الكالسيوم، فيرسب الباراكازئين بوجود 0.015 مولا من كلور الكالسيوم، بينما يقاوم الكازئين تجاه المنفحة ويبدأ بالترسيب عند وجود 0.04 مولا من كلور الكالسيوم. شكل (7 – 1) .



شكل 7 – 1 : تأثير المنفحة في كازئين كابا

يحمل المعقد فوسفو بارا كازئينات الكالسيوم شحنة أقوى من المعقد فوسفو كازئينات الكالسيوم نظراً لتثبيت الفوسفور والكالسيوم المنحلين على فوسفو بارا كازئينات الكالسيوم في أثناء تخثر الحليب .

لا يتخثر الكازئين بغياب أيونات الكالسيوم أو بغياب أيونات أخرى ثنائية التكافؤ كالمغنسيوم .

ج – التفاعل الرئيسي والثانوي :

إن الجزء الببتيدي المتحرر في المصل نتيجة لفعل الكيموزين على الكازئين هو مادة غير متجانسة ويجمع نواتج تفاعلين :

1 – تفاعل رئيسي : مادة التفاعل هنا هي كازئين كابا، وهو الذي يحرض على التخثر. يكون التفاعل سريعا جداً على درجة 30 مْ . وحتى عند استخدام كمية ضئيلة من الأنزيم .

2 – تفاعل ثانوي: ينتج بتأثير الأنزيم في بروتينات الحليب وهو تفاعل غير متخصص وبطيء. وليس له تأثير في عملية التخثر .

تتهدم الرابطة الببتيدية (199– 25) phe – val الذي يهاجر كهربائياً بسرعة أكبر من ألفا س1. كما تتهدم روابط ببتيدية أخرى فيما بعد وتعطي ألفا س 1 –II (25 –169) وألفا س1 III أثناء الرحلان الكهربائي(25 –150). وتتزايد حركية هذه الأجزاء أثناء الرحلان الكهربائي.

يتهدم كازئين بيتا بشكل أقل من ألفا س1 ويزداد الهدم مع تقدم الزمن ويتشكل نتيجة الهدم الأجزاء بيتا – I (1 – 189) وبيتا II (1 – 165).

كما يحدث هدم بطيء جداً للرابطة glu – ala (137 – 138) .

7– 7 – العوامل المؤثرة في سرعة التجبن الأنزيمي :

أ – تركيز الأنزيم:

تتناسب سرعة التخثر طرداً مع كمية الأنزيم المضافة، كما يؤثر تركيز الأنزيم في صفات الخثرة، وخاصة في سرعة القساوة، القساوة العظمى، وفي مطاطية الخثرة .

ب – درجة الحرارة :

لا يحصل التخثر على درجة حرارة أقل من 10 مْ . ويكون التخثر بطيئاً على درجة حرارة بين (10 – 20 مْ) ويزداد كلما اقتربنا من 40 –42 مْ . وينعدم نشاط الأنزيم على درجة حرارة أعلى من 65 مْ

للحرارة تأثير في سرعة قساوة الخثرة .

ج – رقم حموضة الحليب :

لرقم الحموضة تأثير في زمن التخثر وفي قساوة الخثرة الناتجة، فعندما ينخفض رقم الحموضة عن رقم حموضة الحليب الطبيعي ، يصبح زمن التخثر أقصر ولا يتخثر الحليب على رقم حموضة أعلى من 7 لأنعدام تأثير الأنزيم .

يتجلى تأثير الحموضة في زمن التخثر من طرفين :

- يكون النشاط الأنزيمي للمنفحة أعظمياً على كازئين كابا على pH 5.5 ويكون ثباته الأعظمي ضمن درجة حموضة تتراوح بين (pH 5 – 6).
- من طرف آخر، تحرض الحموضة التفاعل الثانوي للتخثر، حيث تؤدي إلى تقليل ثبات مذيلات الكازئين بسبب تعديل الشحنات الكهربائية وتحرير أيونات الكالسيوم من المعقد الغروي والمنحل. وعند انخفاض ال pH من 6.7 – 5 .6 فإن زمن التخثر ينخفض من 7 إلى 1 بينما تكون سرعة التخثرالثانوي مضروباً بثلاثين .
- تترافق زيادة سرعة التخثر الناتجة عن انخفاض ال pH بزيادة ملحوظة في سرعة قساوة الخثرة وفي القساوة العظمى، ولكن العمل ضمن pH أقل من 6، فإن تأثير إزاحة المعادن وعدم تجمع الخثرة يكون واضحاً ويؤدي إلى نتائج معاكسة .

د – نسبة أملاح الكالسيوم الذائبة :

لا يمكن تحويل كازئينات الكالسيوم إلى باراكازئينات، هذا يعني عدم إمكان صناعة الجبن بتأثير المنفحة. إلا بوجود كمية من أملاح الكالسيوم الذائبة، لأن هذه الأملاح موجبة الشحنة الكهربائية، وهي ضرورية جداً لمعادلة الشحنة الكهربائية السالبة للجسيمات التي سبق أن تعرضت لفعل أنزيم المنفحة. وإن العمليات التي تؤدي إلى نقص الكالسيوم الذائب تؤدي إلى إطالة زمن التخثر .كالمعاملات الحرارية التي تزيد عن 70 مْ .والتي تحول الفوسفات ثنائية الكالسيوم إلى فوسفات ثلاثية الكالسيوم وهذه الخثرة غير ذائبة وهي بالتالي تعيق التجبن. ويجب في هذه الحالة إضافة عنصر الكالسيوم عن طريق إضافة كلور الكالسيوم إلى الحليب لتعويض النقص الناتج .

كلور الكالسيوم ذو تأثير مضاعف في سرعة التجبن، فهو يزيد من شوارد الكالسيوم الموجبة ويعمل أيضاً على انخفاض رقم الحموضة نتيجة زيادة تركيز شوارد الهيدروجين في الوسط .

هـ – نسبة المواد الآزوتية الذائبة في الحليب :

يؤدي وجود نسبة عالية من المواد الآزوتية الذائبة إلى إطالة زمن التجبن، حيث تقوم هذه المواد بحماية الكازئين من المنفحة ، وهذا يفسر مقاومة اللبأ الغني بالبروتينات الذائبة لفعل المنفحة.ولصعوبة تجبنه أنزيمياً يجب استبعاده من الحليب المعد لصناعة الجبن

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصـل الثـامـن

فيزياء . وفيزيا . كيمياء الحليب

وتأثير المعاملات التصنيعية

8 . 1 الصفات الفيزيائية بشكل عام :

تعتمد بعض الصفات الفيزيائية للحليب على مجموع مكونات الحليب (الكثافة، اللزوجة، التوتر السطحي، الحرارة النوعية) ويعتمد بعضها الآخر على المواد الموجودة في المحلول (معامل الانكسار، نقطة التجمد)، بينما يعتمد بعضهم على الأيونات الموجودة مثل(pH، الموصلية الكهربائية) أو على الالكترونات (كمون الأكسدة والإرجاع).

يمكن عدّ القيم المنسوبة للمحلول الحقيقي كثوابت، يتبدل بعضها قليلا لوجود مواد لها تأثير مختلف في الخواص المدروسة .يُعد الماء مركباً هاماً من مركبات الحليب التي تعرضنا لها، وعلى الرغم من سهولة تركيبه الكيميائي فهو يسبب بعض المشكلات الفيزيائية الهامة في الحليب .

8 . 2 . كثافة الحليب :

إن كثافة حليب ما، ليست قيمة ثابتة ولكنها تتأثر بعاملين متغيرين لهما تأثيران متعاكسان .

آ . **تركيز العناصر الذائبة والمعلقة :** (مواد صلبة لا دهنية) تتغير الكثافة حسب تركيز هذه المواد .

ب . نسبة المادة الدهنية : إن كثافة الدهن أقل من 1، وتتغير الكثافة الكلية للحليب بشكل عكسي مع محتوى الحليب من الدهن، وبالتالي فالحليب الفرز أثقل من الحليب الدسم .تختلف كثافة الحليب من حيوان لآخر، وتتراوح القيمة الوسطى بين 1.030 . 1.033 على درجة حرارة 20 مْ، وتكون كثافة الحليب الممثل لعدد كبير من

الحيوانات أكثر ثباتاً وهي بحدود 1.032 أما كثافة الحليب الفرز فهي 1.035 .تتأثر الكثافة بشكل كبير بالشروط الفيزيائية، فعندما تصل حرارة الحليب إلى درجة إنصهار المادة الدهنية، وتتبدل الكثافة ولا تعود للثبات إلا بعد عدة ساعات من تغير الحرارة، وذلك بسبب التغيرات البطيئة التي تحدث للحالة الفيزيائية للدهن ولغشاء الحبيبات الدهنية.

بالإضافة لذلك هناك تغيرات أخرى، حيث نلاحظ الظاهرة نفسها في الحليب خالي الدسم، وربما يتعلق الأمر بتغير كمية الماء المرتبط بالبروتينات .

إذا أخذنا عينة حليب وقسمناها لقسمين، بردنا أحد الأقسام لدرجة 15 مْ فإن كثافة الجزء المسخن ثم المبرّد أقل بـ 0.001 – 0.003 من الجزء الآخر. ولا تتساوى كثافة الجزأين إلا بعد عدة ساعات .

تتغير كثافة الحليب الطازج قليلا مع الزمن فهي ترتفع بمقدار 0.001 ، وتؤدي غازات الحليب دوراً في هذا التغير .

8 . 3 . المستخلص الجاف للحليب :

أ . المستخلص الجاف الكلي :

يتغير محتوى الحليب من المادة الجافة الكلية بشكل كبير بحسب نوع الحليب، ويتراوح التباعد في المحتوى بين 100 . 600 غ / لتر. يعود سبب الاختلاف الكبير إلى محتوى الحليب المتبدل من المادة الدهنية، وتبلغ نسبة المادة الجافة الكلية لحليب الأبقار وسطياً125 – 130 غ / لتر.

يقصد بالمستخلص الجاف أو المادة الجافة، أو الجوامد الكلية للحليب، مجموع مكونات الحليب عدا الماء، ولا يكون هذا التغير صحيحاً إلا إذا تم تقدير المادة الجافة بالفرق الناتج بعد تقدير الماء بطرق متخصصة .

يتم تقدير المادة الجافة عادة بوزن كمية معينة من الحليب ثم تجفيفها على درجة حرارة أعلى بقليل من 100 مْ، ثم يوزن المستخلص المتبقي. إن طريقة التجفيف هذه

ليست طريقة متخصصة، حيث يتطاير قسم من مركبات الحليب على درجة حرارة 100 – 105 مْ .

حيث يحوي الحليب نسبة لا بأس بها من المواد الطيارة والتي تبدأ بالتفكك مع هذه الدرجة من الحرارة كاللاكتوز. حيث لوحظ استحالة الحصول على وزن ثابت بالتجفيف وبفارق زمني قدره 30 دقيقة. وعندما تُرك الحليب لمدة طويلة على درجة حرارة 103 مْ، لوحظ إن هناك خسارة في الوزن حتى بعد 25 يوماً من التجفيف على هذه الدرجة . يتم تقدير المادة الجافة بشكل عملي في شروط محددة تماماً (في حمام مائي يغلي لمدة 7 ساعات). لكمية قدرها 10 مل حليب في وعاء مصنوع من مادة غير قابلة للتغير، ذات أبعاد 55×25 مم. ويمكن استخدام الحاضنة على درجة 100 – 105 مْ أيضاً، كما يمكن استخدام الأشعة تحت الحمراء. وخاصة في المنتجات الحاوية نسبة قليلة من الماء.

ويتم حساب المستخلص الجاف الكلي حسب القانون التالي مقدراً بالألف :

1 . قانون FLEICHMAN :

$$ES = 1.2\ G + 2655\ .D^{-1} / D$$

E_S = مستخلص جاف (بالألف) .

G = مادة دهنية في كغ حليب .

D = الكثافة على 15 مْ .

2 . قانون RICHMOND :

$$Es = 1.2 + (1000\ (D-1)/4 + 0.14) \times 10$$

إن استخدام هذه القوانين يجنبنا تقدير المادة الجافة في الحليب. ويمكن تقدير الجوامد الكلية للحليب بمسطرة حسابية (مسطرة ايكرمان) ولكن النتائج ليست عالية الدقة.

ب . الثوابت الآخرى في الحليب :

من المفيد أحياناً تقدير المستخلص الجاف اللادهني للحليب وهو :

$$ES\ D = ES - G$$

$E_S\ D$ = المستخلص الجاف اللادهني . Extrait sec dégraissé

E_S = مستخلص جاف كلي .

G = نسبة الدهن .

يعد هذا الدليل أكثر ثباتاً من مستخلص المادة الجافة الكلية بسبب التخلص من العامل الأكثر تبدلاً في الحليب ماء الحليب .يتراوح هذا الثابت في حليب الأبقار ما بين 90 – 120 غ / لتر وإن نقصه عن 87 غ /لتر يشير إلى إضافة الماء للحليب.

لقد اقترح بعضهم ثوابت أخرى للقيام بالغرض نفسه، وهي لا تعتمد على تقدير المستخلص الجاف نظراً لصعوبة قياسه بدقة، ولكنها تعتمد على نتائج التحليل الكيمائي، والصيغة الأكثر تداولاً هي ما يسمى الثابت الجزيئي المبسط Constante molecularie simplfieé أو (CMS) الذي اقترحه Mathieu و Ferre والذي يتدخل في حسابه اللاكتوز والكلوريدات فقط.

$$CMS = \frac{1000}{S}\ (L + 11.9\ NaC1)$$

L= لا كتوز مائي / لتر .

NaC1 = كلوريدات / لتر .

S = كمية المصل الناتجة عن لتر حليب منزوع الدسم. (نحو 943 مل).

تتراوح قيمة هذا الثابت بحدود 74 . 79. في الحليب غير الطبيعي وإن الحصول على قيمة أقل من 70 تشير أيضاً إلى إضافة ماء للحليب.

8 . 4 . التوتر السطحي (La tension superficielle) :

تعود ظاهرة انخفاض التوتر السطحي للحليب مقارنة مع الماء النقي لوجود المواد العضوية في الحليب. ويعبر عن التوتر السطحي (دين / دسم) / dynes

cm وهو ينخفض عند ارتفاع الحرارة. ويبين الجدول(8 – 1) متوسط التوتر السطحي للحليب ولمصل الحليب.

جدول (8 – 1) : متوسط التوتر السطحي للحليب ولمصل الحليب

التوتر السطحي على 15 مْ	داين/ سم
حليب كامل الدسم	47-53
حليب خالي الدسم	52-57
مصل (ناتج بعد تخثر الحليب بالمنفحة)	52-55
ماء	75

إن تمديد الحليب بحدود عشر مرات لا يغير من قيمة التوتر السطحي بشكل واضح. ويرتفع التوتر بشكل واضح عند تمديد الحليب بحدود 100 مرة. تشكل المواد الخافضة للتوتر السطحي في الحليب طبقة مشبعة على السطح .

ومن أهم هذه المواد الكازئينات، البروتيوز، ببتون، أما بروتينات المصل المتخثرة بالحرارة فهي غير فعالة.

يملك مصل الحليب الناتج بعد فعل المنفحة قوة توتر سطحي قريبة من قوة التوتر السطحي للحليب على الرغم من فصل الكازئينات، ولكن تمديد المصل بالماء يزيد من قوة التوتر السطحي بشكل أكبر منها في الحليب نظراً لمحتوى المصل القليل من البروتيوز.

تؤدي المادة الدهنية للحليب دوراً ضعيفاً حيث يملك الحليب خالي الدسم توتراً سطحياً أعلى بقليل من الحليب كامل الدسم. إن وجود 0.2 % من المادة الدهنية كافية للوصول للحد الأعلى للتوتر السطحي.

عند تسخين الحليب، يتبخر قسم من الماء على السطح، ويحدث تركيز للكازئينات وللبروتيوزات مشكلة طبقة مع الدهن والمادة المعدنية. لا تتكون هذه الطبقات من بروتينات المصل كما كان يعتقد سابقاً. وهي ليست طبقة قشدة .

عند تحريك الحليب بقوة، تحدث ترسبات مشابهة حول فقاعات الهواء وتتشكل الرغوة. وإن تسخين الحليب لدرجة 130 مْ يؤدي لانخفاض التوتر السطحي ويزيد من تشكل الرغوة، حيث يكون تركيز جزيئات البروتين حول الفقاعات أكثر فعالية، وتتشكل طبقة رقيقة من البروتينات حول الهواء المحتجز، مما يؤدي إلى ثبات نسبي. أما على درجات حرارة أقل من 20مْ. تتشكل رغوة من طبيعة فيزيائية مختلفة قليلة الثبات.

يبدو إن حدة تشكل الرغاوي هي خاصة متبدلة بين مختلف أنواع الحليب وحتى بين الحليب الناتج عن البقرة نفسها والمأخوذ من حلابات مختلفة. فقد رأينا أن فساد الدهن (التزنخ) يؤدي إلى انخفاض التوتر السطحي.

8 . 5 . اللزوجة (La Viscosité) :

تتمثل اللزوجة بمقاومة السوائل للانصباب، ويعبر عن اللزوجة المطلقة عادة بالسنتيبواز (Centipoise) (ا بواز = ا دين / سم^3) ويستخدم تعبير اللزوجة النسبية أحياناً مقارنة مع الماء .

تنخفض اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة مثل التوتر السطحي، ولكن بشكل أوضح وتعتمد لزوجة الحليب أيضاً على الضغط وهذا لا ينطبق على القشدة الثقيلة ولا على الحليب المركز أو على المثلوجات اللبنية.

تقاس اللزوجة بقياس زمن الانصباب للسائل في ماصة أوستفالد (Ostwald)، وعندما نريد إن يكون القياس دقيقاً يستخدم مقياس اللزوجة (Hoeppler) وهو يقيس زمن سقوط فقاعة صغيرة في عمود الجهاز.

لزوجة الحليب أعلى من لزوجة الماء، وذلك بسبب وجود المادة الدهنية على حالة حبيبية، وبسبب الجزيئات البروتينيةعملاقة، أما المصل فهو أقل لزوجة من الحليب

خالي الدسم وهذا بدوره أقل لزوجة من السائل السكري، فعند مقارنة سائل يحوي 5% لاكتوزا يسبب زيادة طفيفة في لزوجة السائل السكري بشكل طفيف مقارنة مع الماء.
تقاوم لزوجة الحليب ارتفاع حبيبات دهن الحليب إلى سطح السائل. وتنخفض اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة إلى 20 مْ إلى النصف وإلى الثلث عندما تصل درجة الحرارة 40 مْ مقارنة باللزوجة المقيسة على درجة الصفر. ويبين الجدول (8 – 2) لزوجة بعض أنواع الحليب على درجات حرارة مختلفة.

جدول (8 – 2) : لزوجة الحليب سنتيبواز على درجات مختلفة مقارنة مع الماء

حرارة م	حليب كامل الدسم	حليب فرز	محلول سكري 5% لاكتوز	ماء
5	**2.3**	**3.9**	**1.8**	**1.53**
10	**2.8**	**2.5**	**1.5**	**1.30**
20	**2.2**	**1.9**	**1.2**	**1.006**
30	**1.65**	**1.35**	**0.9**	**0.80**
50	**.**	**0.6**	**0.4**	**0.550**

لدرجة الحموضة تأثير هام في لزوجة الحليب، حيث ترتفع اللزوجة عندما ينخفض pH الحليب عن 6. أما مصل الحليب فيسلك سلوكاً مختلفاً حيث يلاحظ اختلاف بسيط عندما ينخفض الـ pH إلى أقل من 6، بالمقابل ترتفع اللزوجة عندما يرتفع الـ pH إلى 12.
تؤثر التبدلات كافة التي تحدث للمادة الدهنية والبروتينية في اللزوجة :
1 . يزيد التجنيس لزوجة الحليب، وتتراوح نسبة الزيادة بين (1.2 – 1.4)
2 . تم استخدام عدة أنواع من المعاملات الحرارية للقشدة، بهدف زيادة لزوجتها ويتم ذلك بتسخين القشدة ثم تبريدها.
3 . تؤثر بعض الأحياء الدقيقة في زيادة اللزوجة، حيث تسبب بعض البكتيريا مثل (*Streptococcus Lactis*) ظاهرة الحليب الخيطي.

8 . 6 . الحرارة النوعية (La Chaleur spécifique) :

تعرف الحرارة النوعية لمادة ما، بأنها عدد السعرات (Calorie) اللازمة لرفع حرارة غرام واحد من هذه المادة درجة مئوية واحدة، ويعد الماء مادة قياسية لبقية السوائل. وهي قيمة هامة في صناعة الألبان.

الحرارة النوعية للحليب أقل بقليل من الحرارة النوعية للماء، حيث تساهم مكونات الحليب الأساسية في القيمة النهائية للحليب حيث تؤخذ قيم السعرات الحرارية / درجة / غ من المادة :

ماء = 1 ، دهن : 0.5 ، لاكتوز : 0.3 ، رماد : 0.7 ، والبروتين : 0.5 .

تتبدل الحرارة النوعية للحليب كامل الدسم، وللحليب خالي الدسم بشكل قليل على درجات حرارة مابين (0 – 100 مْ)، بالمقابل تتبدل الحرارة النوعية للقشدة بشكل كبير جدول(8 – 3) حيث تسخن القشدة وتبرد بسرعة أكبر من الحليب .

جدول (8 – 3) : الحرارة النوعية على درجات حرارة مختلفة

	0	15 مْ	40 مْ	60 مْ
حليب كامل الدسم	0.92	0.94	0.93	0.92
حليب خالي الدسم	0.94	0.945	0.95	0.96
قشدة تحوي 30% دهن	0.67	0.89	0.85	0.86
قشدة تحوي 60% دهن	0.56	1.05	0.72	0.74
زبدة	0.51	0.53	0.56	0.85
مصل الحليب	0.89	0.976	0.974	0.970

8 . 7 . ثوابت فيزيائية عائدة للمحلول :

أ . نقطة التجمد :

يتجمد الحليب على درجة حرارة أقل من الصفر. حيث تعمل المواد الذائبة فيه على خفض نقطة تجمد المذيب النقي. وتقدر درجة تجمد الحليب بـ – 0.555. وكذلك درجة تجمد مصل الحليب، وهي من أكثر ثوابت الحليب ثباتاً لذا فهي تستخدم في كشف الغش في الحليب. تتراوح نقطة التجمد في الحليب بين – 0.530 مْ حتى –0.575 مْ، وتعود هذه التغيرات إلى عوامل مختلفة (تغيرات فصلية ، محتوى الحليب من الأملاح). إن إضافة الماء للحليب يرفع نقطة التجمد نحو الصفر.

تقاس نقطة التجمد باستخدام حوض مبرد (ثلج + ملح) وميزان حرارة دقته 100/1، وإن انخفاض نقطة التجمد عن – 0.530 مْ كقيمة مطلقة تقودنا إلى الاعتقاد بإضافة الماء للحليب. تؤثر المعاملات الصناعية للحليب المعد للاستهلاك في نقطة التجمد، بالمقابل فإن تخمر اللاكتوز، وإضافة الأملاح الذائبة تخفض من درجة التجمد. إن تخمر جزيئة لاكتوز يعطي 4 جزيئات من حمض اللبن. يتجمد الحليب الحامضي على درجة –0.58 مْ .

تؤثر المعاملات الصناعية للحليب المعد للاستهلاك في نقطة تجمده، فبسترة الحليب بالطريقة البطيئة، أو بطريقة (U.H.T) والمعاملات الحرارية مع التفريغ. بهدف التخلص من الغازات والروائح الغريبة في الحليب ترفع من نقطة التجمد وتقترب من الصفر، كما يحصل عند إضافة الما، ويحصل ذلك بسبب تغير التوازن الملحي وفي إماهة البروتينات وبسبب التخلص من غاز CO_2 في أثناء التفريغ.

من الصعب كشف إضافة الماء بنسبة قليلة للحليب، حيث إن إضافة الماء بنسبة 1% يعادله ارتفاع نقطة الغليان بمقدار 0.005. مْ تختلف نقطة تجمد حليب الماعز والأرانب عنها في حليب الأبقار وهي تقدر وسطيا بـ – 0.580 مْ.

ب . نقطة الغليان :

يغلي الحليب على درجة حرارة أعلى من 100 مْ للأسباب نفسها وهي تقدر بـ 100.15مْ - 100.17 مْ.

ج . الموصلية الكهربائية :

عند مرور تيار كهربائي في الماء النقي يتعرض لمقاومة لا بأس بها. موصليته المتخصصة ضعيفة جداً وهي تقدر بـ 5،0 × 10^{-6}mho (عكس سم / OHM) .

إن وجود المعادن الكهرليتية (كلوريدات، فوسفات سترات) بشكل رئيس ووجود الأيونات الغروية بشكل ثانوي يؤدي إلى خفض المقاومة تجاه التيار الكهربائي .

تتبدل الموصلية الكهربائية للحليب بتبدل درجات الحرارة، وهي تقاس عادة على درجة 25 مْ. وتقدر على هذه الدرجة بـ 40 × 10^{-4} - 50 × 10^{-4} . إن إضافة الماء للحليب يؤدي إلى انخفاض الموصلية، أما فساد الحليب بالحموضة فإنه يزيدها، أما الحليب الناتج عن حيوان مريض فله موصلية أعلى من 50 × 10^{-4} على 25 مْ، بسبب محتواه العالي من الكلوريدات، وهناك علاقة إيجابية بين محتوى الحليب من الخلايا الجسمية والموصلية، عندما يتجاوز عدد هذه الخلايا عن 500000 / مل، كما إن إضافة المواد الحافظة يزيد الموصلية الكهربائية.

لقد استخدم قياس الموصلية في البحث عن إضافة الماء وفي الكشف عن إصابة الحيوان بالتهاب الضرع. ولكنها لم تعد مستخدمة في الوقت الحاضر ومع هذا تحرّم بعض البلدان بيع حليب موصليته الكهربائية أعلى من 60 × 10^{-4} على 25 مْ.

8 . 8 . (pH) وحموضة الحليب :

أ . pH الحليب : تملك معظم أنواع الحليب تفاعلا أيونيا قريباً من التعادل، ويملك حليب الأبقار تفاعلا حامضياً خفيفاً يتراوح الـ pH مابين 6.6 – 6.8 . وينتج ذلك بشكل رئيس عن وجود الكازئين ويسبب وجود أيونات حمض الفوسفور وحمض الليمون.

ويتبدل pH الحليب في أثناء فترة الحلابة وتحت تأثير الغذاء ولكن التبدل ضعيف ويمكن عد حليب الأبقار غير طبيعي إذا كان الـ pH أقل من 6.5 وأكبر من 6.9 .
يتبدل pH الحليب من حيوان لآخر بسبب اختلاف تركيبه الكيمائي وخاصة يقدر pH حليب الأرانب الغني بالكازئين وسطياً بـ 6.5، أما حليب الإنسان فهو معتدل أو خفيف القلوية ويتراوح بين(7 – 7.5). يمثل الـ pH الحموضة الفعلية في الحليب وتعتمد عليه الخواص الهامة في الحليب كثبات الكازئينات .

ب . حموضة الحليب : تقدر حموضة الحليب بمعايرة حمضية، حيث يضاف للحليب كمية من محلول قلوي تكفي للوصول إلى نقطة تحول لون الدليل ويستخدم لهذا الغرض عادة الفينول فتالين الذي يتحول من عديم اللون من محلول قلوي نظامي اللازم لمعايرة لتر واحد من الحليب .

1 . حموضة ناتجة عن الكازئين وتحتل 2/5 من الحموضة الطبيعية .

2 . حموضة ناتجة من المواد المعدنية وعن آثار الحموض العضوية وهي تحتل 2/5 من الحموضة الطبيعية .

3 . تفاعلات ثانوية ناتجة عن الفوسفات وتمثل 1/5 الحموضة الطبيعية .

4 . حموضة (متطورة). ناتجة عن حمض اللبن وعن حموض أخرى ناتجة عن الهدم الميكروبي للاكتوز وللبيبيدات الحليب الذي تعرض للفساد.

المواد التي تدخل في المعايرة بين الـ pH الطبيعي للحليب ونقطة تحول لون الفينول فتالين، هي مواد حامضية وقلوية خفيفة. وهي تشكل محلولا واقيا للـ pH تعمل على إيقاف تغيراته، ومن أهم هذه المواد الكازئين الحاوي مجموعات فوسفورية استرية وحمض الفوسفور وتدخل أيضا المجموعات الأمينية الحرة وحمض الكربون أيضاً في هذا العمل .
في الحقيقة إن معايرة حموضة الحليب الطازج هو قياس مباشر لما يحتوي عليه من الكازئينات والفوسفات.

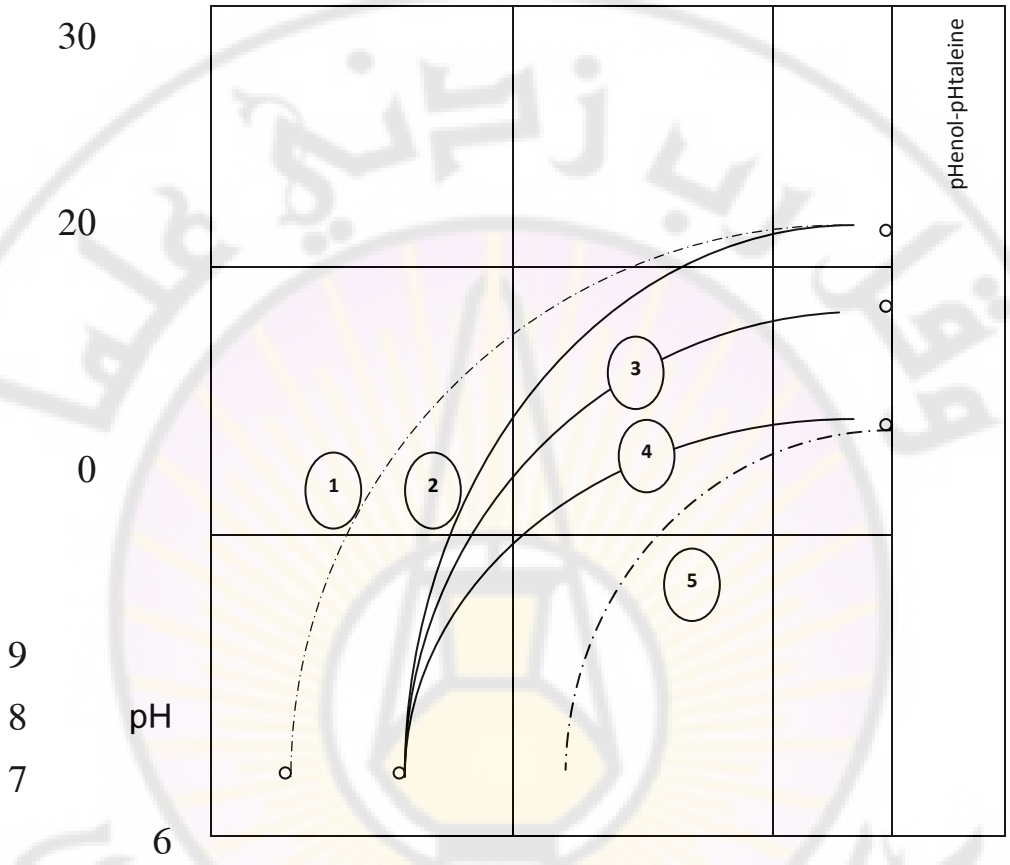
تنتج الحموضة (المتطورة) عن تخمر اللاكتوز وهذا يؤدي إلى انخفاض رقم الحموضة إلى 4 – 5– وتكون الحموض العضوية كافة موجودة في الحليب وتتدخل في المعايرة عند وصول الحليب إلى رقم الحموضة هذا .

ج . مقارنة الـ pH والحموضة الناتجة عن المعايرة :

فيما يتعلق بثبات الحليب، فإن قياس الـ pH نفسه، هذا يعني إن لهذه الأنواع من الحليب الثبات نفسه تجاه المعاملات الصناعية ولها الجودة نفسها. ومع هذا فهي تملك حموضة مختلفة. وعلى العكس يمكن لأنواع الحليب هذه إن تملك الحموض نفسها وتملك في الوقت نفسه أرقام pH مختلفة ويبين الشكل (8 – 1) هذه الحقائق.

في معامل الألبان التي تقوم بتعقيم الحليب أو بتركيزه والتي تمارس إنتخاباً شديداً للحليب اعتماداً على حموضتة، فإنها ستقوم باستبعاد الحليب رقم (1) ورقم (2) فهذا خطأ لاحتواء هذا الحليب على نسبة عالية من المادة الصلبة ويمتلك هذا الحليب قوة واقية كبيرة ضد تغيرات الـ pH ويتغير رقمpH هذا الحليب بشكل أبطأ من تغير pH الحليب رقم (3) ورقم (4) بتأثير حمض اللبن الناتج عن التخمر.

فمن المعروف إن الحليب الحاوي حموضة طبيعية عالية يحفظ لمدة أطول من الحليب الذي يملك الجودة نفسها ولكن حموضته الطبيعية أقل.



شكل (8– 1) : دلائل ال .pH والحموضة

8 . 9 . كمون الأكسدة والإرجاع في الحليب :

أ . الخواص المؤكسدة والمرجعة :

يملك الحليب كمون أكسدة وإرجاع إيجابياً يتراوح بين + 0.20 و + 0.30 فولطاً، ويقاس بطريقة متشابهة لقياس الpH ، حيث يتم حساب فرق الكمون الناتج بين الكترود من البلاتين المغموس والكترود مرجع من الزئبق. إن الحصول على عل رقم منخفض يشير إلى الخواص المؤكسدة للمحلول، أما القيمة العالية فتشير إلى خواص مرجعة . يتدخل في الخواص المؤكسدة . المرجعة للحليب عدة عوامل أهمها:

ا . الأكسجين المنحل مسؤول عن قسم كبير من القيمة الموجبة في الحليب الطازج. حيث إن إزاحة الأكسجين بوساطة الآزوت تؤدي إلى انخفاض سريع لهذه القيمة إلى + 0.05 فولطاً.

2 . يحتوي الحليب على نظام مرجع طبيعي ويتألف بشكل رئيسي من أنزيم الزانثين أكسيداز أو ريدكتاز الألدهيدية. يكون نشاط هذا الأنزيم معدوماً في ظروف هوائية بوجود مادة التفاعل، أما في جو خامل فيكون واضحاً، يمكن قياس نشاطه بتقدير القوة الإرجاعية Eh بوجود مادة مستقبلة للهيدروجين. ويفضل إن تكون الدهيد وذلك بإرجاع أزرق الميثيلين الذي يزول لونه . يتهدم الأنزيم بالتسخين على درجة 80 مْ. ولهذا فإن القوة الإرجاعية للحليب المغلي لا يتبدل مع الزمن .

3 . عند تسخين الحليب لدرجات حرارة مرتفعة (حرارة التعقيم مثلاً) يؤدي إلى ظهور نظام مرجع مختلف عن السابق، تنخفض القوة الإرجاعية Eh بشكل مواز لزيادة ظهور الطعم المطبوخ ويترافق ذلك مع تهدم بروتينات المصل وظهور مجموعات SH النشطة في الوسط، لا يفسر كامل النشاط المضاد للأكسدة في الحليب الساخن، والذي يبدو مثلاً تجاه الأحماض الدهنية التي تتوقف أكسدتها. يعتقد بعضهم بأن للكازئين دوراً في هذه الظاهرة ولكن الأسباب ما تزال مجهولة.

تؤثر المكونات المختلفة للحليب في قيمة كمون الأكسدة والإرجاع، يؤدي بعضها دوراً مشابهاً للمحاليل الواقية للـ pH ، مثل حمض الأسكوربيك وحمض الكربون، والتي تملك تركيباً قابلا للإرجاع كما يبدو في المعادلة التالية :

تتبدل القوة الإرجاعية بتبدل فصل السنة، ويعزى هذا التبدل من طرف إلى محتوى الحليب من حمض الكربون، حيث يحتوي الحليب على كميات قليلة منه في الشتاء ولذا تكون قوة الارجاع Eh مرتفعة .

كما يؤثر محتوى الحليب من الريبو فلافين والسستيئين وربما اللاكتوز أيضاً في القوة الإرجاعية، حيث تتطلب عمليات الأكسدة هدم هذه المركبات وتتشكل نتيجة ذلك مركبات ذات كمون مرتفع جداً ونتيجة لذلك ترتفع قيمة Eh.

5 . يعد النحاس مستقبلا جيداً للالكترونات، لذا فإن احتواء الحليب على كمية كبيرة منه يؤدي إلى رفع Eh، فهو يعد عامل أكسدة كما رأينا عند دراسة المادة الدهنية في الحليب، و كل العوامل المساعدة على تقليل أيونات النحاس والحديد أيضاً من الحليب تؤدي إلى تأخير أكسدة حمض الأسكوربيك وحمض الكربون .

6 . للبكتريا التي تنمو في الحليب نشاط مرجع ناتج عن ظاهرتين:

أ . اختفاء الأكسجين المنحل مما يؤدي إلى انخفاض Eh المفضل للنظام الارجاعي الطبيعي للحليب.

ب . إنتاج نظام مرجع خاص بالبكتريا.

يعتمد النشاط المرجع على عدد البكتريا وعلى الأنواع الموجودة فبعضها يكون نشطاً مثل الكوليفورم Escherichia وAeroacter و بعضها ذو نشاط ضعيف مثل البكتريا المقاومة للحرارة والمتبوغة.

7 . يؤثر الـ pH في Eh، حيث توجد المواد المرجعة عادة على شكل إنيونات التي تستقبل الهيدروجين، وبذلك فهي لا تستطيع أن تساهم في قيمة Eh. عند تغير pH الحليب يحصل تغير في الحالة الأيونية لهذه المركبات وتتبدل قيمة Eh نتيجة لذلك .

8 . للكريات البيضاء نشاط مرجع ضعيف في الحليب الطبيعي .

ب . قياس كمون الارجاع (اختبار الارجاع) :

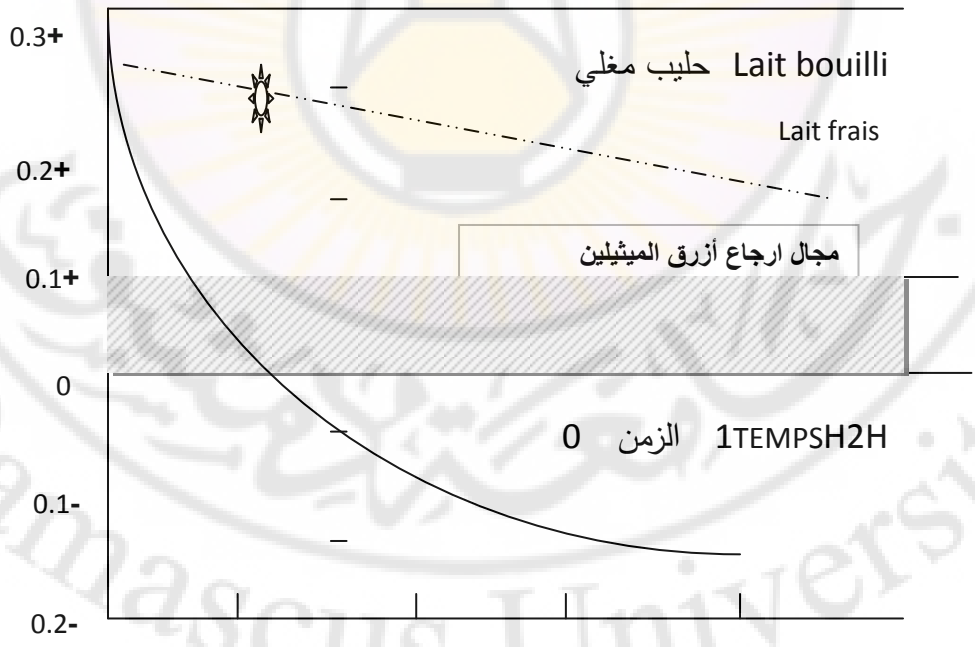
يقاس كمون الأكسدة والإرجاع في المخابر فقط نظراً للدقة العالية لهذه العملية، حيث يتوجب التخلص من تأثير الأكسجين. لهذا القياس أهمية كبرى وهذا نابع عن أهمية الظواهر المتعلقة بها وخاصة التلوث بالبكتريا وتشكل عيوب الطعم كالطعم المؤكسد والطعم المطبوخ.

يقدر كمون الأكسدة والإرجاع عملياً بمساعدة دليل ملون والذي يتغير لونه أو يصبح عديم اللون في بعض مجالات Eh والذي يعبر عنه بالقيمة (E' o) (وهو الكمون الذي يكون فيه نصف المادة الملونة على شكل مرجع).

يستخدم عادة أزرق الميتلين (E' o = + 0.05 فولط) لتقدير تلوث الحليب بالبكتريا، حيث يكون هبوط Eh شديداً في الحليب الملوث بشدة ويزول لون أزرق الميتلين . شكل (8 – 2) .

كما يستخدم الريسازورين (Resazurine) الذي يرجع على + 0.18 و= 0.09 فولط أي قبل أزرق المثيلين وهو أكثر حساسية . لونه المؤكسد أزرق في الحليب الخام وأحمر على pH 5.3 أما الشكل المرجع فهو ذو لون زهري على pH 6.6 وأصفر على pH 4.8 .

ج . المحتوى من الأكسجين :



شكل (8 . 2) : تبدل كمون الأكسدة والإرجاع في الحليب

يتبع قياس محتوى الحليب من الأكسجين سلسلة من طرق تقدير النوعية الصحية للحليب، ويعد من الاختبارات الصعبة نظراً لضرورة إجرائه بكمية كبيرة وهو عدة قياسات.

ويجري الاختبار باستخدام أجهزة تحليل استقطاب تحوي الكترودات معدنية محمية تجاه التلوث بالحليب بوساطة أغشية نفوذة للغازات، تقدر النسبة المئوية للاشباع بالأكسجين لحليب مشبع بالهواء بعد أوقات مختلفة من الحفظ على 25 مْ .

ويمكن باتباع هذه الطريقة قياس استهلاك الأكسجين بوساطة البكتريا إن العلاقة بين إرجاع الملونات واستهلاك الأكسجين من قبل البكتريا جيدة عند استخدام حليب ذي نوعية متقلبة ، ولا يمكن التمييز بين حليب ذي نوعية جيدة وآخر ذي نوعية متوسطة الجودة .

8 . 10 . الخواص البصرية والضوئية :

أ . نقل الضوء :

لا يبدي الحليب امتصاصاً للأشعة في مجال طيف الضوء المرئي. أي على أطوال موجات ضوئية تتراوح بين 400–700 nm، فهو سائل عديم اللون يحتوي على تراكيز منخفضة من ملونات غير كافية للتدخل في عمليات الامتصاص هذه.

يحوي الحليب بالمقابل مواد عضوية تمتص الحزم الضوئية في مجال الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 300 nm) كما تمتص الأشعة تحت الحمراء أي أعلى من 750 nm.

يبين الجدول 8–4 أطوال الموجات الضوئية والتي يكون فيها الامتصاص أعظمياً من قبل مركبات الحليب المختلفة.

جدول 8-4 امتصاص الأشعة

طول الموجة	سبب امتصاص الأشعة	المكون في الحليب
200	الروابط الببتيدية CO–NH—	بروتينات
216	التركيب الحلقي (الاحماض الأمينية العطرية)	بروتينات
5.800- 3.450	مجموعات الكربوني للغليسريدات – CO–	دهن
6.500	روابط ببتيدية	بروتينات
9.600	مجموع اتهيدروكسيل OH–	لاكتوز

ب- اللون والعكر:

الحليب سائل متلالئ ويبدو أبيض اللون عند وجوده بسماكة كافية، يكتسب الحليب هذه الصفة بسبب احتوائه على مذيلات فوسفو كازئينات الكالسيوم التي تسبب إنتشار الضوء، كما تشارك الحبيبات الدهنية أيضاً في هذه الظاهرة لأنها تسبب إنتشار الضوء أيضاً. ولكنها لا تتدخل إلا بنسبة بسيطة في المظهر المتلالئ للحليب بسبب كبر حجم الحبيبات الدهنية. كما يحوي الحليب مادتين ملونتين رئيسيتين هما:

أ-الكاروتين: مادة صفراء اللون، توجد على عدة أشكال، وهي تلون دهن الحليب، يظهر الحليب الغني بالدهن على شكل سائل ذي لون أصفر خفيف. ويحدث ذلك عند تغذية الحيوان بكمية كبيرة من العلف الغني بالكاروتينات كالعشب الأخضر، وتكون الزبدة الناتجة عن حليب غني بالكاروتينات صفراء اللون، بينما تبدو الزبدة الفقيرة بهذه المادة بلون أبيض مزرق.

ب - الريبوفلافين: توجد هذه المادة في مصل الحليب وهي ذات لون أصفر مخضر لماعة.

الصفات سابقة الذكر هي صفات الحليب الجيد، تكون في الكازئينات كافة على شكل مذيلات، وعندما تنخفض نسبة المذيلات في الحليب يصبح نصف شفاف

رمادي اللون، وهذه الحالة تنطبق على اللبأ في اليوم الأول وفي بعض أنواع الحليب الناتجة عن حيوانات مريضة.

يتلون الحليب في بعض الحالات كاحتواء الحليب على الدم الذي يبدو بلون زهر، أو عند تلوث الحليب ببعض البكتريا.

ت – الانكسار: هو صفة إضافية للحليب. ويدل زيادة معامل انكسار الحليب على زيادة محتواه من المواد الصلبة.

تساهم أملاح الحليب بنسبة ضعيفة جداً، أما الدهن فلا يتدخل في هذه الصفة.

يقاس معامل الانكسار بأجهزة خاصة، بعضها يستخدم السوائل الصافية فقط، ولذا يجب فصل المصل للتخلص من الدهن والكازئين وذلك باستخدام حمض الخل، أو باستخدام كلور الكالسيوم مع التسخين لدرجة 80– 100 ْم.

يتعلق معامل الانكسار إذاً بكمية اللاكتوز في الحليب. ولذا فمن المتعذر قياس هذا المعامل في حليب حامضي أو في طريقه إلى الحموضة. يمكن قياس معامل الانكسار بأجهزة رفراكتومتر من نمط Zeiss والذي يعطي قراءة قدرها 38–40 للمصل النقي للحليب. وتدل قراءة الجهاز على غش الحليب بإضافة الماء إذا كانت القراءة أقل من 38 .

كما إن هناك أجهزة حديثة لقياس معامل الانكسار للحليب. وهي ذات حساسية ودقة عالية، وتستخدم لتقدير المادة الجافة اللادهنية في الحليب المركز.

ويتم القياس مباشرة على الحليب، وتعتمد الدقة على العلاقة غير الثابتة بين اللاكتوز / بروتين. ومع هذا فإن معامل التغير يكون بالمقدار نفسه الناتج عن الطرق الفيزيائية الآخرى.

8–11– حالة الماء (التجفيف):

يحوي حليب الأبقار 87.5 % ماء تقريباً وهو يوجد على حالتين:

أ – الماء الحر، يشكل النسبة الكبرى من الماء وهو يحل اللاكتوز والأملاح وهو مستقل عن المواد غير الذائبة.

ب – ماء مرتبط: يرتبط قسم بسيط من الماء مع المواد الموجودة على شكل مستحلب أو على شكل معلق في الحليب، ولا يمكن أن يحل اللاكتوز ويرتبط بشكل رئيسي مع البروتينات.

أ – الماء المرتبط بالبروتينات:

لا يعرف بالضبط، كيف يرتبط الماء بالبروتينات، ويعتقد إن المجموعات اللاقطبية توجد داخل الجزيء، بينما توجد المجموعات القطبية على السطح وتكون بتماس مباشر مع جزيئات الماء.

في الحليب فإن المشكلة أكثر تعقيداً بسبب وجود المذيلات المؤلفة من الكازئينات والمعادن والكالسيوم وحمض الفوسفور خاصة.

المذيلات ذات تركيب هش وتحوي 70 % من وزنها ماء، ويعتقد إن تحوي المنطقة الكارهة للماء الموجودة بين الجزيئات كمية قليلة من الماء، ولكن الفراغات بين المذيلات المحاطة بسطح محب للماء فهي تحوي كمية كبيرة منه.

اعتماداً على هذه المعطيات، يمكن القول إن هناك شكلين للماء بوجود البروتين.

الماء المرتبط الذي لا يتجمد على درجة حرارة −18ْ م ، ولا يؤدي دور المذيب، ويشكل الطبقة الأولى لجزيئات الماء القريبة من السلسلة الببتيدية، ويرتبط بشكل جيد بروابط هيدروجينية، وبين الماء المرتبط والماء الحر الحقيقي توجد طبقة وسطى من الماء مرتبطة بالطبقة السابقة وترتبط فيما بينها بروابط هيدروجينية.

إن مجموع الماء المرتبط والماء الذي يشكل الطبقة المتوسطة هذه يكون ماء التميه للبروتينات، وهو الماء المحجوز بوساطة الراسب الناتج بالتثفيل فوق العالي للحليب الطبيعي(قوة تثفيل قدرها 68000 g على 37 مْ لمدة 35 دقيقة).

ب – الماء المرتبط في الحليب:

يمكن التخلص من الماء المرتبط بصعوبة مقارنة مع الماء الحر، وهو يشبه ماء التبلور في بعض الأملاح.

إن نسبة الماء المرتبط ليست ثابتة حيث إن هناك توازناً بين الماء المرتبط والماء الحر.

ماء مرتبط ماء حر.

يعتمد التوازن على الشروط الخارجية كالحرارة pH، والتركيز الملحي، وتزداد نسبة الماء المرتبط عند حفظ الحليب الطازج على 15 مْ.

لا يحجز دهن الحليب إلا كمية بسيطة من الماء، أما الفوسفوليبيدات الموجودة في غلاف الحبيبات الدهنية فلها قدرة كبيرة على الارتباط بالماء، وبما إنها توجد بنسبة بسيطة في الحليب فهي تحجز 10 % فقط من الماء المرتبط في الحليب، أما البروتينات فهي تحجز كمية كبيرة منه، فتحجز الكازئينات 55 % وبروتينات المصل 30 % من الماء المرتبط في الحليب.

إن لكمية الماء المرتبط بالكازئين أهمية كبيرة في حفظ الحليب المجفف، حيث يكون فساد الحليب سريعاً عند احتوائه على كمية كبيرة من الرطوبة والتي تساعد على تفاعل اللاكتوز مع المواد الآزوتية.

جـ – فعالية الماء ونشاطه: water activity

يستخدم تغير نشاط الماء للدلالة على حركية الماء في ناتج غذائي ما، ويمكن بهذا تعيين ثوابت تصبح عندها إمكانات نمو البكتيريا ونشاطها مستحيلة.

يحدد نشاط الماء aw = water activity

بانخفاض الضغط الجزئي لبخار الماء بوساطة مكونات الوسط.

$$Aw = \frac{Pw}{P^{o}w}$$

P ° w = الضغط الجزئي لبخار الماء النقي في الشروط نفسها.

Aw = نشاط الماء ويكون دائماً أقل من 1.

إن وجود بعض المكونات في الماء يقلل من تبخره، ويخفض من نشاط الماء جدول 5-8

جدول 8-5 : تأثير تركيز بعض العناصر في نشاط الماء

نشاط الماء aw	NaCl/ مول	$CaCl_2$/ مول	سكروز / مول
0.995	0.15	0.1	0.27
0.900	2.83	1.6	4.1
0.800	5.15	2.6	--
0.700		3.4	

لتقدير نشاط الماء يمكن تقدير الرطوبة النسبية Hr (Humidité relative) بوساطة أجهزة سهلة الاستخدام، حيث إن هناك توازناً بين aw و HR/100 يتوقف نشاط الأحياء الدقيقة ضمن مجالات معينة من نشاط الماء وهذه بعض الأمثلة:

- بكتيريا aw= 0.91 (الأنواع غير المحبة للملوحة).
- خمائر aw= 0.88.
- فطور aw= 0.80.
- أنواع محبة للملوحة aw= 0.75.

تملك منتجات الألبان المختلفة (حليباً – قشدة – جبناً طازجاً) قوة نشاط عالية للماء (aw).

8-12- تأثير التسخين في مكونات الحليب:

يعد التسخين من أهم المعاملات التي يتعرض لها الحليب ومنتجات الألبان في الصناعة الحديثة وهو يهدف إلى ما يلي:

1- تحسين الصفات الصحية والحفظية للحليب ومنتجاته عن طريق قتل البكتريا والأنزيمات كما يحدث في التعقيم وبسترة الحليب والقشدة...

2 – التخلص من الماء بهدف تركيز الحليب والمصل وتجفيفهما.

3 –أهداف صناعية مختلفة كالطبخ على حرارة معتدلة لخثرة الجبن القاسي أو عند صهر الجبن أو عند تحضير زيت الزبدة.

نظراً لتركيب الحليب الفيزيائي والكيميائي المعقد، فإن للتسخين تأثيراً كبيراً في مكوناته المختلفة (هدم ، تفكك، اختلافات في التوازن الفيزيا–كيميائي).

يبين الجدول 8–6 طبيعة هذه التغيرات .

جدول 8-6 تأثير التسخين في مكونات الحليب

المادة المتغيرة	التغيرات الممكنة	النتائج الرئيسية
اللاكتوز	تفكك مع تشكل أحماض عضوية	– تأثير في نمو البكتيريا المنتجة لحموضة –انخفاض الـ pH. –كرملة
لاكتوز + بروتين	تفاعل ميلارد	– انخفاض القيمة الغذائية للبروتينات – تشكل مركبات مرجعة تعيق أكسدة الدهن – الاسمرار
بروتينات ذائبة خاصة β-لاكتوغلوبيولين	هدم	– طعم مطبوخ – نظام مرجع – تسبخ – منع تشكل القشدة
بروتينات ذائبة وكازئين	– تشكل الامونيا	– تأثير في الطعم

كازئين	– تركيز وعدم ذوبان على السطح السائل/ هواء – تشكل معقد k + β لاكتوغلوبيولين – هدم للسلسلة الجانبية – هدم للجزيئة (نزع الفوسفور، هدم الروابط الببتيدية، تغير في حالة المذيلات)	– تشكل طبقة على سطح الحليب – ثبات البروتينات (تسخين ابتدائي) – انخفاض القيمة الغذائية – تسبخ للمعلق الكازئيني على حرارة عالية – تسبخ وتشكل هلام الحليب
المادة المتغيرة	التغيرات الممكنة	النتائج الرئيسية
المادة المعدنية	تغير توازن P–Ca الذائب وتحول إلى P–Ca ذائب – تغير في طبقة السطح للمذيلات	– تسخين ابتدائي لمساعدة الثبات –عدم انحلالية أملاح الكالسيوم – انخفاض الـ pH –تأثير التخثر بالمنفحة – تأثير على ثبات المذيلات

دهن	– تحلل – تشكل لاكتونات	– تحرر الأحماض الدهنية – مذاق غير مقبول في الحليب المركز والمجفف
فيتامينات	– هدم، بشكل روتيني B_6، C، B_{12}	– انخفاض القيمة الغذائية
أنزيمات	– ايقاف نشاطها على درجات حرارة منخفضة (100 – 60)	– توقف نشاط (الليباز – بروتينات) – اختبار البسترة
غازات	– خسارة في CO_2	– ارتفاع طفيف للـ pH ولنقطة التجمد

غالباً ما تكون التأثيرات الظاهرة للتسخين نتائج لعمليات بيوكيميائية معقدة، ونادراً ما تكون مراحلها المتوسطة معروفة.

8-12-1- تهدم البروتينات، تشكل معقدات:

تتمثل الأجزاء البروتينية المهدَّمة بشكل رئيس ببروتينات المصل(عدا البروتيوز ببتون)، كما تتهدم الأنزيمات أيضاً، أما الكازئينات فلا تتعرض لهدم ملحوظ في أثناء تسخين الحليب على 100ْ م ، ليس لهدم البروتينات البسيط تأثير في الناحية الصحية، عدا في بعض الحالات التي سنذكرها فيما بعد، وغالباً ما يؤدي الهدم البسيط لهذه البروتينات إلى تحسين هضمها، حيث إن تهدم التركيب الفراغي المنظم للبروتينات يساعد الأنزيمات المحللة للبروتين على الوصول إلى الروابط القابلة للهدم.

أ - آلية الهدم:

قبل الوصول لمرحلة الهدم غير العكوس، هناك بعض التبدلات العكوسة للبروتينات.

يشمل الهدم غير العكوس لـ α لاكتالبومين و β- لاكتوغلوبيولين على تبادل في جسور S-S كما يشمل على تفاعل بين الرابطة S-S ومجموعة SH لتشكيل روابط جديدة.

تم اكتشاف معقد بين β- لاكتوغلوبيولين و α لاكتالبومين مع إن الأخير لا يملك مجموعات SH حرة.

إن زيادة نسبة البروتينات في الوسط تؤدي إلى زيادة هدم هذه البروتينات، وهذا ما يحصل في الحليب المركز بطريقة الترشيح فوق العالي، أما في مصل الحليب المركز، فيكون التأثير مختلفاً على نوعي البروتين الرئيسين، حيث لوحظ تباطؤ هدم β- لاكتوغلوبيولين بينما يتسارع هدم α لاكتالبومين ويعود السبب في ذلك، ليس فقط بسبب وجود اللاكتوز والكالسيوم، حيث لوحظ إن زيادة نسبة اللاكتوز والكالسيوم في وسط غني بهذه البروتينات يؤدي إلى تباطؤ هدمهما معاً، وهذا يعني إن هناك تأثيراً في β- لاكتوغلوبيولين.

إن هدم هذه البروتينات يقل في الأوساط الحامضية (pH 4 فما دون).

ب – عدم ذوبان بروتينات المصل:

تبدأ بروتينات المصل الذائبة بالترسب مع الكازئينات وعند تسخين الحليب على درجات حرارة أعلى من 60ْ م ، ويبين الجدول 8–7 النسبة المئوية للبروتينات الذائبة على pH 4.6 بعد التسخين لمدة 30 دقيقة.

جدول 8–7 : تأثير التسخين في ذوبان بروتينات المصل الذائبة:

حليب خام	100
حليب مسخن 40ْ م	100
56مْ	98.2
66 مْ	84.4
70مْ	71
74مْ	50.7
77 مْ	43.9
82مْ	23.6
96مْ	18.7

عند تسخين الحليب لـ 96 مْ لا يحوي المحلول إلا البروتيوز ببتون فقط.

تعد الايمينوغلوبيولين من أشد البروتينات حساسية تجاه التسخين، حيث يتهدم 89 % منها عند تسخين الحليب لدرجة 70 مْ، كما يعد α لاكتالبومين من أكثرها مقاومة للحرارة، حيث إن تسخين الحليب للدرجة السابقة نفسها يتهدم 6% منه فقط ، أما β– لاكتوغلوبيولين فيتهدم بشكل وسط بالحرارة حيث يتهدم 32 % منه على درجة الحرارة هذه (70 مْ).

تترسب البروتينات المهدّمة مع بارا كازئين الناتج عن تأثير المنفحة في الحليب عند صناعة الجبن، لذا فإن بسترة الحليب تزيد من عائد الجبن وتقلل نسبة الآزوت في

المصل، ويكون هدم البروتينات الذائبة قليلا على درجات حرارة البسترة الملائمة حيث يتهدم 5–10% فقط منها، وبالطبع فإن لزمن التسخين دوراً هاما. فتسخين الحليب لمدة 5 دقائق على 72مْ يؤدي إلى هدم 6% من البروتينات الذائبة بينما يترسب 25% منها عند التسخين لمدة 30 دقيقة، و40 % عند التسخين لمدة ساعة على درجة الحرارة (72مْ) نفسها.

ج– ظهور مجموعات SH المرجعة والطعم المطبوخ:

تكون مجموعات السلفاهدريل محجوبة في البروتينات الخام، ولذا فهي قليلة التفاعل، أما بعد التسخين فيمكن لبعض الكواشف إن تصل إليها وتتفاعل معها، ويشبه منحني نشاط هذه المجموعات في الحليب منحني عدم ذوبانية البروتينات الذوابة، حيث يكون قليلا عند التسخين لـ 60–70ْم ويصبح عالياً على درجات الحرارة العالية 95ْم.

تتأكسد المجموعات النشطة بأكسجين الهواء الجوي، حيث تختفي عند تسخين الحليب بوجود الهواء الجوي، وتبقى عند تسخينه بمعزل عن الهواء، لذا فهي تضفي على الحليب الخواص المرجعة.

يظهر الطعم المطبوخ في الحليب بشكل مواز للتغيرات السابقة ويكون ظهور كبريت الهيدروجين مسؤلاً عن جزء من هذا العيب عند تسخين الحليب لمدة قصيرة على 80 مْ مثلاً ، ولكن التسخين لمدة طويلة على درجة 70 مْ مثلاً يؤدي إلى تفكك السيستئين ويتشكل نتيجة ذلك غاز كبريت الهيدروجين بالإضافة إلى مركبات أخرى تساهم في ظهور الطعم المطبوخ.

د– المعقد كازئين K – β– لاكتوغلوبيولين:

وهو من أهم المعقدات التي تحدث في الحليب عند تسخينه، حيث يشكل كازئينK – β– لاكتوغلوبيولين معقداً، ويملك سلوك مادة متجانسة، وتتبدل نتيجة ذلك الصفات المميزة لكازئين K، حيث تضعف قوته في الحفاظ على ثبات الكازئينات تجاه الكالسيوم كما يزداد زمن تخثر الحليب بالمنفحة.

يتشكل المعقد بفضل مجموعات SH الحرة الموجودة في β- لاكتوغلوبيولين المهدم والذي يرتبط مع مجموعات الكازئين، يقوم هذا المعقد بحماية الكازئين.
عندما تكون حرارة التسخين منخفضة، يكون المعقد عكوساً وغير كامل، وهذه الحالة تنطبق على الحليب المعقم بطريقة U.H.T .

8-12-2- الهدم الحراري للبروتينات:

أ- **المظهر العام:** سنتعرف هنا على التغيرات التي تحدث للسلسلة الجانبية وللأحماض الأمينية والتي تتجلى بما يلي:

1- انخفاض حساسية كازئينات α_s و βلأيونات الكالسيوم حيث يلاحظ زيادة نسبة الآزوت غير المترسب (الذائب) بوجود أيونات الكالسيوم بتراكيز مختلفة، بعد تسخين الحليب على 120مْ.

2- تنخفض قدرة الكازئينات على تثبيت الكالسيوم بعد التسخين على 120مْ.

3- تنخفض قدرة كازئين β على تثبيت الملونات الحامضية (مثل أميدو الأسود) بينما لا يتأثر كازئين α_s، مما يجعل عملية تقدير البروتينات بهذه الطريقة غير ممكنة.

إن الخسارة الحاصلة في المواقع الحامضية على البروتينات (حمض الفوسفور خاصة)، والتغيرات في المواقع المشحونة إيجابياً تفسر النقاط الثلاث السابقة.

4-تبين الهجرة الكهربائية، بلون ضعيف لمكونات الكازئين، وظهور أجزاء ذات حركية بطيئة، كما تختفي حزمة كازئين K بشكل كامل بعد تسخين الحليب لمدة 80 دقيقة على 120 مْ .

5-تنخفض قدرة كازئين K على المحافظة على ثبات الكازئينات الآخرى ومنعها من الترسب بوساطة الكالسيوم في الحليب المسخن.

6-تزداد المجموعات الأيونية (حمضية، قاعدية) بعد التسخين.

ب – تهدم السلسلة الببتيدية: يتم توضيح مفهوم الهدم عن طريق تقدير المواد الذائبة في ثلاثي كلور حمض الخل أو عن طريق استخدام كاشف آخر للبروتينات. يتبين في الجدول 8–8 . نتائج تسخين بروتينات الحليب ضمن شروط مختلفة على تحرر الآزوت اللابروتيني (NPN) والفوسفور اللابروتيني (NPP) .

جدول 8–8 : تحرر الآزوت والفوسفور في أثناء تسخين البروتينات

محلول 1% بروتينات PH 6.7		شاهد	الزيادة بعد التسخين (% من الأزوت والفوسفور البروتيني)		
			100مْ / 1 ساعة	120مْ/20 د	140مْ/ 2د
كازئين كلي	NPN NPP	0.60 1.80	1.35 8.6	1.26 9.00	0.32 –
كازئين K	NPN NPP	0.90 2.95	1.11 9.15	1.14 14.35	0.67 –
كازئين α_s	NPN NPP	0.70 2.1	0.9 2.55	2.7 9.5	0.8 –
كازئين β –	NPN NPP	0.8 1.8	– –	0.9 7.5	0.45 –
بروتينات ذائبة	NPN	3.7	0.83	1.45	0.720

يبدأ هدم البروتينات بالتسخين لـ 100مْ إذا كانت مدة التسخين طويلة. وتكون قيم الآزوت اللابروتيني دائما أقل من قيم الفوسفور اللابروتيني، حيث يتحرر كامل الفوسفور من الكازئين الكلي عند التسخين على 135مْ لمدة ساعة أو 120مْ لمدة 3 ساعات، بينما يتحرر 15–25 % من الآزوت فقط، كما يتحرر حمض السياليك أيضاً ضمن هذه الشروط، كما لاحظ بعضهم إن تحرر الآزوت والفوسفور يتم في كازئين α_s بشكل أسهل منه في كازئين β.

أما فيما يتعلق بكازئين K، فقد أشار بعض الدارسين إلى إن تسخين الحليب ل 120 مْ لمدة 20 دقيقة يؤدي إلى تفكك الرابطة الببتيدية PHe– (105–106) Met كما يحدث عند تأثير المنفحة فيه.

8–12–3– تأثير الحرارة في معلق المذيلات:

أ –التغيرات التي تحدث قبل التسبخ:

هناك بعض التغيرات التي تطرأ على حالة المذيلات والتي تسبق تسبخها، فتسخين الحليب لدرجة حرارة 100مْ ولمدة طويلة 30–60 دقيقة يؤدي إلى تشكل تجمعات ذات وزن جزيئي كبير، كما تظهر زوائد على المذيلات خيطية الشكل ترى بالمجهر الالكتروني عند التسخين لدرجة 100مْ لمدة 10–20 دقيقة، ويعتقد بعضهم بأنها تتألف من β– لاكتوغلوبيولين .

يترافق تشكل تجمع المذيلات باختفاء جزء من المذيلات، حيث تزداد نسبة الكازئين المنحل (الغير مترسب) بعد التسخين على درجة حرارة أعلى من 100مْ، ويبدو إن الكازئين المنحل غني بكازئين K.

ب – التسبخ:

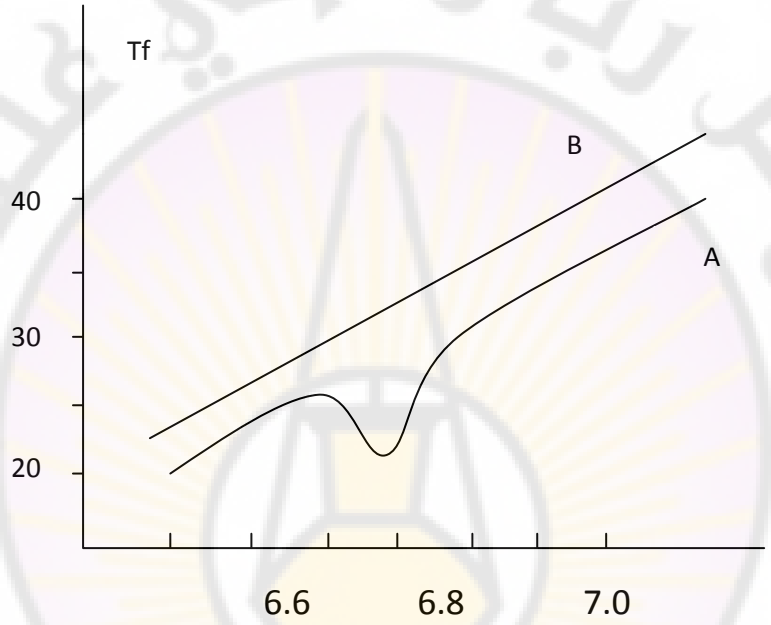
هي إحدى الظواهر الهامة من الناحية التصنيعية وخطرة من الناحية العملية، يعد حليب الأرانب والماعز أقل ثباتاً من حليب الأبقار تجاه التسخين، وهذا ناتج عن الاختلاف في التركيب، أما فيما يتعلق بحليب الأبقار فهناك نوعان من الحليب:

النوع الأول (A) يلاحظ فيه إن أقل ثبات للحليب يكون على pH 6.8 .

أما النوع الثاني (B)، فيلاحظ فيه إنه كلما ازداد الـ pH زاد زمن تسبخ الحليب ، و يعود ذلك إلى زيادة الشحنات السالبة المرافقة لزيادة الـ pH شكل 8–3 .

يعتقد بعض الباحثين إن حالة المنحني لا تحصل إلا في حالة الكازئينات المعزولة، وبغياب بروتينات المصل وفوسفات الكالسيوم، أما في الحليب كامل الدسم فإن الثبات الأعظمي تجاه التسخين يلاحظ على pH يتراوح بين 6.5–6.7 و الثبات

الأدنى يكون في مجال من pH يتراوح بين 6.75–6.85 ، ويعتقد أن مرحلة عدم الثبات هذه تترافق بتشكل ترسبات لفوسفات الكالسيوم على المذيلات الكبيرة مما يؤدي إلى سرعة ترسبها.



شكل 8–3 تأثير التسخين في تسبخ الحليب بالتسخين على 140مْ على درجات حموضة مختلفة

كما إن نزع الفوسفور من الكازئين والذي يتم مع pH 6.8 ، والذي يجعله أسهل تسبخاً بوساطة الحرارة، يتدخل في ظاهرة عدم الثبات الكبيرة للحليب على هذه النقطة من الحموضة.

ج– ثبات الحليب المسخن:

إن القياس المباشر لـ pH الحليب وللحموضة لا تعطي دلالة صحيحة على ثباته في مجال الـ pH 6.5، لذا فإن تعديل حموضة الحليب تكون ضرورية لزيادة ثباته تجاه التسخين، ويمكن تحقيق ذلك عن طريق:

1- إضافة حمض للحليب.

2- إضافة كلور الكالسيوم والذي يعمل على خفض الـ pH.

3- التسخين الإبتدائي للحليب، وله تأثير مضاعف.

أ- يساهم في تشكل المعقد كازئين β-k لاكتوغلوبيولين.

ب- يساهم في خفض الـ pH نتيجة التغيرات التي تحصل والتي ينتج عنها تحرر H+.

إذا منعنا تشكل المعقد السابق بإضافة N- اثيل مال أيميد مثلاً N-éthylmaléimide ، فإن منحني ثبات الحليب تجاه التسخين يأخذ شكله الأصلي أي يكون أقل ثباتاً للحليب على pH يتراوح بين 6.5-6.8. عند تركيز الحليب على درجات حرارة منخفضة (60 مْ) وأقل من ذلك فإن المعقد السابق لا يتشكل، لذا فإن لعملية التسخين الإبتدائي ضرورة هامة لزيادة ثباته الحراري، إن نزع فوسفات الكالسيوم الغروية جزئياً أو كلياً من الحليب يؤدي إلى زيادة ثباته تجاه التسبخ، كما إن لمحتوى الحليب من المواد الصلبة الكلية تأثيراً في الثبات أيضاً.

حيث يلاحظ إن ثبات الحليب المركز بالتسخين مع التفريغ يكون منخفضاً، ولكن انخفاض الـ pH في هذه الحالة له تأثير أيضاً. يبدو إن النسبة المئوية لمختلف مكونات الحليب لا تؤثر في ظاهرة الثبات.

ولقد ساعدت نظرية التوازن الملحي، والتي تعتقد بأن التركيز النسبي للأيونات المختلفة تحدد ثبات الحليب على إيجاد نظام محدد في صناعة الحليب المركز، ومع هذا بقيت هذه النظرية مجالاً للنقاش. إن إضافة أملاح مختلفة للحليب قبل تسخينه (فوسفات - سترات - أملاح Ca) له تأثيرات مختلفة ضمن مجال pH الحليب الطبيعي.

يمكن الأستخلاص مما سبق إن هناك نقطتين رئيستين:

- يؤمن المعقد كازئين β-k لاكتوغلوبيولين حماية المذيلات ولكن ضمن الحدود الطبيعية لـ pH ، ويؤثر الـ pH في تشكله وفي فعاليته.

– تؤدي حالة سطح المذيلات دوراً هاما، بسبب تشكيلها للمعقد من طرف، وبسبب امتصاصها لأيونات الكالسيوم والفوسفات وفوسفات الكالسيوم وأيونات أخرى بنسب ملائمة، من طرف آخر.

إن إضافة الأملاح الذوابة للحليب يؤدي إلى تغير الـ pH، وهذا يؤثر بدوره في تشكل المعقد كما يؤثر في توازن الأيونات وبشكل غير مباشر في صفات سطح المذيلات وطبيعتها.

د- تشكل الهلام في الحليب المعقم بالمعاملات الحرارية السريعة وعلى درجات حرارة عالية:

تلاحظ هذه الظاهرة في الحليب المركز عادة، حيث تلاحظ زيادة لزوجة الحليب ثم يتشكل هلام بشكل بطيء في أثناء فترة تخزين الحليب. كما لوحظت هذه الظاهرة في الحليب المعقم بطريقة U.H.T. ولقد اقترحت الأسباب التالية لتفسير هذه الظاهرة:

1 –التحلل البروتيني المحدود والناتج عن بروتياز الحليب، مما يؤدي إلى تخثر مشابه للتخثر الناتج عن المنفحة . وهذا يدل على إن حرارة التعقيم لم تخرب الأنزيم بشكل جيد، أو أن الأنزيم قد استعاد نشاطه بعد تهدمه.

2 – التحلل البروتيني الناتج عن بروتياز من أصل بكتيري، فقد لوحظ أن بعض البكتيريا المحبة للبرودة قادرة على إنتاج أنزيمات مقاومة للحرارة، فهي تتحمل حرارة التعقيم U.H.T وتؤدي إلى تشكل الهلام وإلى ظهور الطعم المر، ولقد لوحظ أن أغلب سلالات البكتريا المحبة للبرودة تنتج أنزيمات قادرة على تحمل درجات الحرارة العالية 140 مْ لمدة 10 ثوانٍ، وهي قادرة على تحطيم كازئينات K.

لهذه الأنزيمات سلوك مدهش، فقد لوحظ أن حفظ هذه الأنزيمات لمدة طويلة على درجات حرارة متوسطة 60– 65 مْ، لمدة ساعة، يؤدي إلى إبطال عمل هذه الأنزيمات، حيث يحصل تغير في تركيب هذه الأنزيمات على هذه الدرجة وتفقد نشاطها الأنزيمي.

3 – عملية فيزيا– كيميائية بحتة تحصل نتيجة التسخين: وهي تشكل جسوراً مشتركة بين السلاسل الببتيدية للبروتينات ينتج عنها تغيرات مختلفة في شكل الجزيئة مما يؤدي إلى تجمع المذيلات.

يؤدي التسخين الشديد إلى تخريب المذيلات ويتشكل ما يسمى المظهر الخيطي الذي يلاحظ بالمجهر الالكتروني .

على كل حال فإن التفسير الحيوي لظاهرة تشكل الهلام في الحليب المعقم يبقى بالتفسير المؤيد من قبل عدد كبير من الباحثين.

8-13- تأثير التجنيس:

يستخدم التجنيس في الصناعة بشكل رئيس في حالتين:

1- تثبيت المستحلب الدهني للحليب لتجنب فصل القشدة بتأثير الجاذبية الأرضية، يكون الطور الناشر في هذه الحالة هو الحليب خالي الدسم.

2-تثبيت الخثرة الحاوية نسبة عالية من الماء للحصول على خثرة ناعمة ومتجانسة، ويكون الطور الناشر في هذه الحالة هو مصل الحليب.

لا يقتصر تأثير التجنيس، عندما يكون الضغط المطبق في التجنيس مرتفعاً في المادة الدهنية وإنما هناك تأثيرات متعددة:

أ-التأثير الرئيسي للتجنيس هو صغر قطر الحبيبات الدهنية، حيث يؤدي التجنيس الجيد إلى إنتاج حبيبات دهنية ذات قطر 1 ميكروناً بدلاً من 4-5 ميكرونات وهذا يؤدي إلى زيادة مساحة السطح الكلي للدهن، والذي يشكل السبب الرئيس في تغيير صفات الحليب المجنس، وكلما كان تركيز الدهن منخفضاً يزداد ثبات الدهن ولا يتجمع في الحليب.

ب-للحالة الفيزيائية لدهن الحليب أهمية خاصة، حيث إن تجنيس الحليب البارد الحاوي بلورات دهنية يكون قليل الفعالية ويفضل إن تجري إنقسام الغلاف الدهني، من الناحية النظرية، تعطي حبيبه دهنية قطرها 5 ميكرونات 125 حبيبه دهنية ذات قطر 1 ميكروناً، ولهذا لا يمكن تغطية الحبيبات الدهنية بشكل

كامل بمكونات غلاف الحبيبة الدهنية الأصلي، وتشكل طبقة رقيقة من البروتينات الموجودة في البلاسما وخاصة الكازئينات، وبهذا يرتفع الجزء البروتيني للغلاف بمقدار 4 مرات تقريباً، حيث يزداد من 0.6 إلى2.4 من الدهن.

ربما تحصل هجرة في الاتجاه المعاكس للفوسفولبيدات التي تتجه نحو البلاسما، وربما يكون هذا مسؤلاً عن انخفاض حساسية الدهن للأكسدة الناتجة عن تأثير النحاس، بسبب انخفاض عدد المواقع الفعالة.

ج- إن استخدام ضغط مرتفع أثناء التجنيس، يؤثر في تركيب البروتينات بسبب الانزلاق الذي يحدث للمذيلات وتأثير مشابه لما يحصل في التسخين من جهة أخرى، لقد رأينا إن تجنيس الحليب يؤدي إلى انخفاض كمية الآزوت الكازئيني وزيادة الآزوت المنفصل مع البروتيوز – ببتون، كما إن الخثرة الناتجة عن حليب مجنس بفعل المنفحة تكون طرية مقارنة بالخثرة العادية، وهذا ناتج عن تأثير التجنيس في مذيلات الحليب من جهة، وإلى زيادة عدد الحبيبات الدهنية التي تشكل نقاط ضعف في البناء الجيلاتيني من جهة أخرى، يترافق النقص الناتج في قساوة الخثرة بارتفاع نسبة الرطوبة فيها، نتيجة تأثير التجنيس في المذيلات الذي يؤدي إلى زيادة كمية الكازئينات، إن تجنيس الحليب يؤدي إلى تنشيط مذيلات الكازئين، وهذا يؤدي إلى تشكل معقد بين الكازئينات والحبيبات الدهنية. حيث لوحظ إن الخثرة المتشكلة بوساطة المنفحة في الحليب المجنس، تحجز الدهن بداخلها بشكل أخرى من خثرة ناتجة عن حليب غير مجنس، وهذا ما يحدث في الحليب المركز، حيث تبيّن إن هناك ارتباطاً بين كازئين K مع أحد مكونات غلاف الحبيبة الدهنية.

يعتقد بعضهم أن ثبات الدهن في الحليب المجنس يعود إلى هدم المادة اللاحمة في الحليب، حيث لوحظ إن إضافة مادة مساعدة على التصاق الدهن إلى حليب

مجنس، تؤدي إلى تشكل عناقيد دهنية تنفصل من جديد بفعل الجاذبية الارضي.

د- تأثيرات ثانوية: تكون أحياناً صعبة التفسير، لأنها لم تلاحظ من قبل الباحثين كافة، كزيادة اللزوجة مثلاً. وربما يعود السبب إلى اختلاف شروط التجربة لأنها تعتمد على الضغط.

إن نقطة الضعف الناتجة عن التجنيس هي زيادة التحلل الدهني، وزيادة مدة البكتيريا الملوثة للحليب، وهذا ناتج عن تنشيط الليباز بسبب التحريك من جهة وبسبب تهدم المواد اللاصقة من طرف آخر والتي تؤدي دوراً مانعاً لعمل الأنزيمات.

الفصل التاسع
القيمة الغذائية للحليب ومشتقاته

9-1 – مفاهيم عامة حول الأغذية:

9-1-1 الحاجات الغذائية للإنسان:

يجب أن يؤمن الغذاء حاجات مختلفة للإنسان منها:

أ-طاقة ضرورية لتغطية الفعاليات الفيزيولوجية والفيزيائية.

ب-حفظ الحالة الصحية وترميم الأنسجة

ج- نمو الصغار.

د- حاجات لوظائف إعادة الإنتاج.

هـ -حاجات فيزيائية (لتلبية رغبة الحواس).

تختلف الحاجات الغذائية للاشخاص بحسب حالتهم، فالحاجة لنمو الصغار وإعادة الإنتاج تكون معدومة عند البالغين، أما عند الأناث المرضعات أو الحوامل، فيجب أن يؤمن الغذاء، تطور الجنين أو تركيب الحليب.

كما تعتمد الحاجة إلى الطاقة على النشاط الفيزيائي.

لايمكن تقدير الحاجات الغذائية للأفراد إلا بشكل تقريبي، وقد تم تحديد هذه الحاجات في مختلف بلدإن العالم ولكنها لم تكن متوافقة، حيث تختلف حاجات الأفراد الذين يعيشون في آسيا عن أولئك الذي يقنطون أوربا أو أفريقيا حتى لو كانوا في حالات فيزيولوجية متشابهة، ويبيّن الجدول 9-1 الحاجات الغذائية للإنسان وتغطيتها بوساطة الحليب.

جدول 9-1 : الحاجات الغذائية للإنسان وتغطيتها بوساطة الحليب

	أطفال		بالغين	
	حاجة طفل بعمر 5 سنوات وبصحة جيدة	**1 لتر حليب يغطي القيمة بالنسبة المئوية**	**حاجة بالغ بصحة جيدة ويعمل عملاً معتدلاً**	**1 لتر حليبا يغطي القيمة بالنسبة المئوية**
كالوري	Cal1500	40	Cal 2800	22
بروتينات	50غ	7	70 غ	45
كالسيوم	0.8غ	100<	0.8 غ	100<
فوسفور	0.8غ	100<	1 غ	100
حديد	10مغ	10	15 مع	6
فيتامين A	5000 وحدة دولية	40	5000 وحدة	40
فيتامين D	450 وحدة	5	–	–
فيتامين B_1	0.7 مع	60	1.5 مع	30
فيتامين B_2	1.3 مع	100<	2.5 مع	60
فيتامينPP	9 مع	12	15 مع	8
فيتامينC	50 مع	40	75 مع	25

9-1-2- استعمال الأغذية:

تزود الأغذية الحاملة لطاقة الجسم بالحريرات اللازمة، وتكون قيمة الطاقة مساوية مقدرا الحريرات التي يحملها الغذاء، وتقدر قيمة الطاقة وسطياً لـ 1 غ من

بروتين وغلوسيد 4 كالوري أو 16.3 K.J . أما بالنسبة للدهن فهي تساوي 9 كالوري أو 38 K.J.

يلاحظ أن الدهن يحمل أعلى مقدار للطاقة، ولكن يجب أن نأخذ بالحسبان الحد الأعظمي المسموح به من الطاقة التي يأخذها الفرد من الدهن والتي لا تتجاوز 35% من الطاقة الكلية اللازمة للإنسان. وتبين الدراسات الحديثة مقدار الطاقة الوسطى وتوزيعها على نوع الغذاء كالتالي:

غلوسيدات 55 % أو 380 – 420 غ في اليوم للإنسان البالغ.

دهون 32% أو 75–90 غ في اليوم للإنسان البالغ.

بروتيدات 13% أو 80 – 100 غ في اليوم للإنسان البالغ.

9–2– الحليب في غذاء الإنسان:

يؤدي الحليب ومنتجاته دوراً هاما في غذاء الإنسان، في معظم دول العالم التي تتمتع بمستوى جيد من المعيشة. ويتبدل استهلاك الحليب بحسب المناخ وبحسب العادة. وبشكل عام يلاحظ استهلاك الشعوب للحليب كلما زاد إنتاجها لهذه المادة.

في البلاد المزدحمة بالسكان، يشكل الحليب نسبة بسيطة من غذاء الناس بسبب قلة إنتاجه التي تعود لعدم تربية الحيوان أو بسبب طرق التربية السيئة.

وربما يكون للدين تأثير في استهلاك الحليب في بعض الدول. حيث تحرم بعض الأديان في أفريقيا استهلاك الحليب من قبل الرجال.

9–3– القيمة الغذائية للحليب بشكل عام.

أ– القيمة الغذائية:

لقد عرف منذ القديم إن الحليب غذاء ممتاز ولكن هناك بعض الملاحظات الواجب أخذها بالحسبان وهي:

1–حليب المرأة غذاء كامل للطفل الصغير فقط.

2-حليب الحيوانات ممتاز لافراد النوع نفسه من الكبار ولأفراد الأنواع الآخرى، ولكن لا يمكن أن يغطي الحاجات الغذائية بشكل كامل بالكميات المستهلكة نفسها.

يعد حليب الأبقار غذاء ذا قيمة غذائية عالية بالنسبة للإنسان، لاحتوائه على عدة عناصر غذائية ضرورية للإنسان غير موجودة في الأغذية الآخرى، ومع هذا فهناك عدة محاذير، فمن المعروف أن استهلاك الحليب لمدة طويلة من الزمن بعد العمر الأول للطفل (بعد ستة أشهر) يسبب نقص الحديد عند هؤلاء الناس. كما أن تغطية الحاجة من الطاقة عند الصغار والبالغين يتطلب استهلاك كميات من الحليب لا يحتملها الغالبية من الناس. ومع هذا، يجب أن نذكر إن لتراً واحداً من الحليب يقدم نحو 650 كالوري ويغطي نحو نصف كمية الطاقة اللازمة لطفل عمره خمس سنوات وربع الكمية اللازمة للكبار.

3-يعد حليب الأبقار غذاءً اقتصادياً ممتازاً للإنسان حيث يزوده بالبروتيدات ذات القيمة الحيوية العالية وبسعر أقل بكثير من تلك الموجودة في لحم الأرانب أو الأبقار أو الدجاج أو السمك.

4-تكمن الاهمية الغذائية للحليب في محتواه من البروتين، الكالسيوم وفيتامينات A ، B .

ب-القابلية للاستهلاك:

إن قيمة غذاء ما لا تخضع لقيمة الغذاء فحسب، بل يجب أن نأخذ بالحسبان القيمة الفيزيائية-الحسية الذوقية للغذاء. تحاول كثير من الدول زيادة استهلاك الحليب وخاصة الدول المنتجة لكميات كبيرة منه. حيث تسعى لبيان قيمته الغذائية للأفراد عن طريق وسائل للاستهلاك المختلفة، ولكن هناك ناحية أخرى وهي أن يكون الحليب ومشتقاته مرغوباً فيهما أيضاً من قبل الناس ومن هنا يأتي مفهوم القابلية للاستهلاك.

للدعأية تأثير في زيادة الاستهلاك، ولكنها لا يمكن أن تخلق شهية خاصة لدى المستهلكين، ويعتقد أن الحليب المبستر المحسن غير المغلي هو الشكل الأكثر رغبة للاستهلاك.

تهضم نواتج الحليب و الجبن والزبدة واللبن الرائب خاصة بسرعة أكبر من الحليب وهي مقبولة أكثر من الحليب.

ج- الحساسية الناتجة عن استهلاك الحليب ومنتجاته:

إن الحساسية الناتجة عن استهلاك الحليب ومنتجاته لا تختلف عن تلك الناتجة عن استهلاك الاطعمة الآخرى، وهي ببساطة تتعلق بنفور من هذه المادة وهذا يرتبط بنفسية الأشخاص، حيث إن استهلاك الحليب ومنتجاته لا يسبب أي اضطراب حقيقي.

ومع هذا، يحرض الحليب كامل الدسم على تقلصات رئوية عند بعض الناس الذين يعانون من نقص في مفرزات الصفراء، ولكن الغريب في الأمر أن هؤلاء الناس لا يواجهون المشكلات نفسها عند استهلاك القشدة الطازجة على الرغم من احتوائها على مكونات الحليب كافة، هذا يعني أن المادة الدهنية ليست هي المشكلة التي لم يعرف سببها حتى الأن بالضبط.

ولقد تمت دراسة ثلاثة ظواهر سنتعرض لها فيما بعد:

1-الحساسية الناتجة عن البروتينات.

2-الحساسية الناتجة عن نقص اللاكتاز.

3-أمراض استقلابية نادرة، ناتجة عن غياب أنزيم استقلاب الغالاكتوز.

9-4- القيمة الغذائية لبروتينات الحليب:

تغطي بروتينات الحليب جزءاً كبيراً من الحاجات الضرورية للإنسان من هذه المادة، حيث تشكل بروتينات الحليب نحو نصف كمية البروتين الحيواني المستهلك

في أوربا. وإن نسبة البروتين المستهلكة في كثير من دول العالم لا تصل للحد الأدنى الموصى به وهو 70 غ يومياً، ويشكل البروتين الحيواني جزءاً بسيطاً منها.
ونظراً لسعر بروتينات الحليب المنخفض مقارنة مع البروتينات الحيوانية وللقيمة البيولوجية التي تتمتع بها فهي تؤدي دوراً هاما في إعادة توازن هذا الجزء الغذائي الهام على الصعيد العالمي. حيث يشكل البروتين جزءاً لا بأس به في تركيب الحليب. وتعتمد القيمة الغذائية لكل بروتين على تركيبه من الأحماض الأمينية وعلى هضمه.

9-4-1- التركيب:

يبين الجدول (9-2) تركيب عدد من البروتينات التي يستخدما الإنسان في غذائه من الأحماض الأمينية، كما يبين المقدار المطلوب من قبل منظمة التغذية العالمية F.A.O .

يحتوي الحليب على سائر الأحماض الأمينية المعروفة وخاصة الضرورية منها للإنسان البالغ، كما يحتوي على الأحماض الأمينية الضرورية للأطفال الصغار (His-Cys-Met) بالإضافة للارجنين Arg الذي يعد شبه ضروري، لأن نتائج نقص هذا الحمض لا تظهر إلا بعد فترة طويلة.

جدول 9-2: تركيب بعض البروتينات الغذائية من الأحماض الأمينية والحاجة المطلوبة منها حسب F.A.O

الأحماض الأمينية % من البروتين	كازئين الأبقار الكامل	بروتين كامل في حليب الأبقار	بروتين عضلة الأبقار	بروتين الصويا	بروتين القمح	بروتين البيض	مقدرا F.A.O
Ac.aspartique	7.1	7.4	9.6	12.6	5.3	9.9	
Threonine	4.9	4.7	4.6	3.6	3.2	4.8	4.0
Serine	6.3	6.0	4.1	5.7	4.7	7.1	
Ac.glutamique	22.4	23.9	15.3	22.4	26.4	12.7	
Proline	11.3	11.3	3.4	5.4	9.1	4.0	
Glycine	2.7	2.0	4.2	4.1	4.3	3.2	
Alanine	3.0	3.5	5.9	3.9	4.0	5.6	
Cystine	0.34	0.9	1.2	1.2	2.6	2.8	
Valine	7.2	7.0	4.8	4.7	5.1	7.0	5.0
Methionine	2.8	2.5	2.7	1.2	1.5	3.3	3.5(2)
Isoleucine	6.1	6.5	4.5	4.8	3.8	5.5	4.0
Leucine	9.2	10.0	8.2	7.9	6.9	8.5	7.0
Tyrosine	6.3	5.8	3.5	3.8	3.2	3.8	
Phenylalanine	5.0	4.9	4.2	5.5	4.6	4.8	6.0
Tryptophane	1.7	1.7	1.2	-	-	-	(3)
Lysine	8.2	8.9	9.1	6.0	3.4	7.1	1.0
Histidine	3.1	2.7	3.9	2.4	2.5	2.6	5.5
Arginine	4.0	3.7	6.1	7.8	5.3	6.4	

لتقدير توازن التركيب الكيميائي لبروتين ما من الأحماض الأمينية، من زاوية غذائية، نقوم بحساب ما يسمى المعامل الكيميائي وتعطى القيمة 100 لتركيب البروتين المرجع، و يعد البروتين الكلي لبيض الدجاج مرجعاً لهذا الغرض، وبناءً

على هذا فإن المعامل الكيميائي لبروتينات الحليب متجانس 69. وهذا الرقم قريب من معامل بروتينات اللحم.

حسب تقدير F.A.O فإن القيمة المحسوبة للحليب تصل إلى 80 ويعد محتوى الحليب من الأحماض الأمينية الكبريتية عاملا محدداً. نتيجة المعطيات التحليلية يوصى بتغذية الأطفال على مزيج من الكازئينات / البروتينات المنحلة والتي تصل في حليب الأبقار إلى 80 / 20 ويوصى بأن تكون النسبة في المزيج بحدود 40 / 60، إن زيادة نسبة البروتينات المنحلة تعدل كمية السيستئين والميثونين بشكل خاص.

9-4-2- هضم البروتينات:

يمكن تقدير المعامل الهضمي لغذاء ما بعدة طرق، وهذا يضعنا أحياناً أمام مشكلة عند تفسير النتائج، بالإضافة إلى ذلك، تجري التجارب عادة على حيوانات صغيرة في المخبر و الفئران خاصة، وأحياناً الإنسان، حيث إن تطابق النتائج من نوع لآخر يبقى مجالاً للمناقشة.

إن مقارنة معامل الأستفادة الهضمي Coefficients d'utilization digestive C.U.D (أي نسبة المادة الغذائية الممتصة في الأمعاء)، تدل على أن معامل هضم بروتينات الحليب مرتفع جداً، وهو يضاهي معامل هضم اللحم، أو بروتين البيض حيث تبلغ هذه القيمة C.U.D لبروتينات الحليب نحو 90-97 . ولا فرق بين هذه القيمة للكازئين وبروتينات المصل.

أما فيما يتعلق بمعامل الفعالية البروتينية أي بزيادة الوزن الناتج عن البروتينات المهضومة، فيبدو أن هناك اختلافاً بين الكازئين الذي يقدر بـ (2.7) وبروتينات المصل (3.3) وتبلغ هذه القيمة في البروتينات الكلية لحليب الأبقار نحو (2.7)، أما في حليب الإنسان فتصل هذه القيمة إلى (3.7)، ومن المعروف أن هذه البروتينات تحوي كمية كبيرة من الألبومينات والغلوبيولينات وكمية قليلة من الكازئينات.

9-4-3- الحساسية الناتجة عن بروتينات الحليب:

يعاني بعض الأطفال والبالغين من حساسية عند استهلاك حليب الأبقار، وهي تظهر على شكل اضطرابات هضمية تتجلى بآلام باطنية، إسهال، إقياء، ويعد الحليب من أولى المواد المسببة للحساسية الغذائية عند الأطفال ويأتي في المرتبة الخامسة عند البالغين.

ويعد بيتا- لاكتوغلوبيولين مولد الاضداد الرئيسي في جسم الأطفال الذين لديهم حساسية تجاه الحليب ثم يليه بالمرتبة الثانية ألفالاكتالبومين ثم الكازئين. كما أن بعض الأشخاص يتأثرون بأكثر من بروتين واحد في الوقت نفسه.

عند وجود الحساسية لدى الأشخاص يتثبت المضاد النوعي للاجسام على موقع خاص في مولدات الاضداد الموجودة في الغذاء.

إن وجود مضادات الأجسام البروتينية لحليب الأبقار في مصل دم الإنسان، لا يمكن اعتماده كمعيار للحساسية، حيث توجد مثل هذه المواد في دم بعض الناس الذين لا يملكون حساسية تجاه الحليب.

توجد مضادات الأجسام لبيتا – لاكتوغلوبيولين بكميات كبيرة عند الأطفال الرضع أحياناً.

9-5- اللاكتوز في الغذاء:

9-5-1- القيمة الغذائية للاكتوز

الحليب ليس مصدراً للطاقة فحسب، فهو يملك قيمة غذائية خاصة، تبدو واضحة عند الأطفال، وتعود فائدته لثلاثة أسباب:

1- يساعد اللاكتوز على تمثيل الكالسيوم وحجزه، فهو يساهم بالإضافة إلى فيتامين D في زيادة امتصاص الكاتيونات القلوية الترابية بوساطة جدار الأمعاء، كما يعتقد بعضهم إن للاكتوز دوراً مباشراً في عملية بناء العظام، ويعتقد آخرون بأن له تأثير في مستوى الأغشية المخاطية المعوية، حيث يقوم بتعديل نفوذيتها، مما يساهم في عبور الكالسيوم.

2-يساهم اللاكتوز في بناء الأنسجة العصبية والبروتينات الحاوية في تركيبها غلوسيدات.

3-يتم هضم اللاكتوز بشكل أبطأ من الغلوسيدات الآخرى مما يساعد على حدوث تخمرات هضمية في الأمعاء، وهذا هو سبب الاستخدام الآخرى للكالسيوم الذي أشرنا إليه سابقاً، من طرف آخر، قد تخلق هذه التخمرات ظروفاً غير مناسبة للبكتريا مما يؤدي إلى اضطرابات معوية، إن لهذه الخصائص أهمية كبرى في تغذية الأطفال.

9-5-2- الحساسية الناتجة عن اللاكتوز.

على الرغم من الفائدة الغذائية الكبيرة للاكتوز عند البالغين من الناس، فهناك بعض التحفظات بسبب الحساسية عند بعض هؤلاء الناس والذي ينتمون إلى عروق بشرية معينة.

السبب في هذه الحساسية هو نقص في أنزيم β- غالاكتوزيدار، أو اللاكتاز الناتجة عن الخلايا الجدارية للأمعاء الدقيقة، ينتج عن ذلك عدم تمثيل اللاكتوز ويصبح امتصاصه بطيئاً أو معدوما، وبذلك يؤثر في الضغط الحلولي فيؤدي إلى سحب الماء إلى داخل الجزء الأوسط من الأمعاء الدقيقة Jejunum مما يؤدي إلى زيادة نشاط البكتيريا على مستوى القولون منتجة غازاً مما يسبب إنتفاخات وقرقرة وإسهالا تظهر مباشرة أو بعد 12 ساعة.

تظهر الحساسية عادة بعمر 7-10 سنوات وبعمر 3 سنوات عند الشعوب الملونة، ويعتقد بعضهم إن β-غالاكتوزيداز يختفي عندما لا يتغذى الإنسان على كميات كافية من الحليب.

9-5-3- مشكلات خاصة بالغالاكتوز:

لا يملك بعض الناس أنزيما قادراً على تحويل الغالاكتوز Galactose إلى غلوكوز، وهي حالة نادرة عن الإنسان، لا يدخل اللاكتوز في دورة الاستقلاب عند

هؤلاء المرضى، ويتجمع في الدم على شكل مرجع، ولذا لا يستطيع هؤلاء الناس استهلاك مواد حاوية لاكتوزاً.

9-6- القيمة الغذائية لدهن الحليب:

تولّد المادة الدهنية للحليب وحدها نصف الطاقة الحرارية الكلية الناتج عنه.

لقد رأينا إن المادة الدهنية للحليب ذات تركيب متميز عن بقية الدهون الغذائية، فهي تحوي على كثير من الأحماض الدهنية (أكثر من 150 حمضاً دهنياً)، كما إنها تحوي نسبة عالية من الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة القابلة للتمثيل بشكل أسهل من الأحماض طويلة السلسلة، كما أن وجود الأحماض الدهنية غير المشبعة الحاوية عدداً زوجياً من ذرات الكربون تعطي الدهن صفة مضادة للالتهابات.

يتمتع دهن الحليب بقابلية جيدة للهضم بسبب احتوائه على نسبة عالية من حمض الأوليك جيد الامتصاص وعلى نسبة منخفضة من حمض الستياريك سيئ الامتصاص، بالإضافة إلى درجة الانصهار المتوسطة لدهون الحليب (30 ْم) تعد ميّزة جيدة وتحسّن من قابليته للهضم.

كما إن وجود حمض اللينولييك المقترن يضفي على الدهون خواص إضافية، حيث ذكرت بعض الأبحاث أن لهذا الحمض الفوائد الصحية التالية :

1- تثبط بعض أنواع السرطانات

2-- التقليل من الكوليستيرول المحفز للجلطات

3- تقليل تراكم الدهون في الجسم

4-تعزيز الاستجابة المناعية

5- زيادة في قابلية تشجيع النمو (زيادة بروتين الجسم)

6- تحسين مستوى السكر

7- تحسين التمثيل في العظام

لقد كانت المادة الدهنية للحليب مجالاً لهجوم العاملين في مجال التغذية ونقدهم، حيث يحتوي دهن الحليب على كمية قليلة من الكوليسترول غير الموجود في الدهون

النباتية، وبسبب احتواء دهن الحليب على نسبة عالية من الأحماض الدهنية المشبعة (66% من الأحماض الكلية)، حيث يعتقد الباحثون أن لهذه المواد علاقة بتصلب الشرايين وتشكل الخثرة الدموية، والجدير بالذكر أن بيض الدجاج لم يكن مجالاً للهجوم على الرغم من احتوائه على نسبة أكبر من الكوليسترول مقارنة بالحليب.

9-7- القيمة الغذائية للأملاح المعدنية:

9-7-1- التوازن كالسيوم -فوسفور:

يحوي حليب الحيوانات المختلفة عدداً من الأيونات والكاتيونات كما رأينا سابقاً، وهي غالباً مرتبطة بالكازئينات.

ويعد الفوسفور والكالسيوم من أكثرها وفرة وهي الأكثر فائدة بالنسبة للغذاء لأنها تشكل عناصر بلاستيكية لاحمة.

يعد الحليب ومشتقاته من المصادر الرئيسة للكالسيوم والفوسفور وتحتوي الأغذية على نسبة منخفضة من CaO مقارنة بالحليب، القيم التالية مقدرة كنسبة مئوية Ca O من وزن الغذاء الجاف:

لحم الأبقار 0.03%

بطاطا 0.01%

قمح 0.065 %

حليب الأبقار 1.5 %

تُمتص العناصر المعدنية من الحليب بشكل يشبه امتصاصها بقية الأغذية، وإن العلاقة بين Ca/p في الحليب تساوي 1.3 وهي قريبة من نسبة امتصاصها من قبل الصغار والتي تكون بحدود 1.6-1.8.

9-7-2- اليود والحديد:

أثارت زيادة اليود في السنوات الأخيرة بعض المخاوف بسبب زيادة استخدام المطهرات الحاوية اليود في أماكن إنتاج الحليب، في الحقيقة إن خطر التسمم الناتج عن الحليب ومنتجاته ضعيف جداً ويحدث فقط في حالة التلوث، حيث يحوي الحليب

أقل من 0.10 مغ/كغ والحد الأعظمي المسموح به من اليود هو 0.25–0.50 مغ/كغ. يعد اليود من العناصر الضرورية للإنسان ويحتاج البالغ منه إلى 0.10–0.20 مغ / يومياً،أما فيما يتعلق بالحديد، فقد فكر بعض الباحثين بتعويض نقص الحليب من الحديد (غالباً أقل من 1 مغ /كغ) بإضافة مركبات الحديد أو الحديدي، و لتلافي النقص الناتج عن استهلاك الطفل لكميات كبيرة من الحليب خاصة، ولكن العقبة تكمن في التأثير المحرض لمركبات الحديد الثنائية والثلاثية في الأكسدة.

9-7-3- الصوديوم:

يحوي حليب الأبقار كمية أقل من حليب الإنسان من الحديد والنحاس.

يحوي حليب الأبقار نسبة قليلة من الصوديوم وسطياً 0.5 غ / لتر، ويحوي حليب الإنسان أقل من ذلك بثلاث مرات، بينما تحوي الأجبان المملحة نسبة عالية منه،2 % تقريباً وربما أكثر بكثير، ولما كانت زيادة الصوديوم في الجسم ذات تأثير ضار، فقد حاول بعضهم استخدام كلور البوتاسيوم ولكن النتائج لم تكن مرضية بسبب تشكل الطعم المر في الناتج.

9-8- المواد ذات الفعالية الحيوية:

أ – الأنزيمات :

ليس للأنزيمات أهمية خاصة في الحليب من الناحية الغذائية، ولكن وجود الليزوزيم في حليب الإنسان تضفي عليه صفة خاصة، حيث يساعد هذا الأنزيم على هضم البروتينات، كما يساهم في نشاط بكتيريا *Lactoacillus Bifidius* التي تعيش في الأمعاء وهي ذات فائدة للإنسان، بالإضافة إلى دور هذا الأنزيم الذي تعرضنا له سابقاً، والجدير بالذكر إن حليب الإنسان أخرى بكثير من حليب الأبقار من الناحية الغذائية.

ب-الفيتامينات

يبين الجدول 9-1- حاجة الإنسان من الفيتامينات الضرورية له كما يتبين محتوى الحليب العادي منها، يلاحظ إن الحليب يعد مصدراً هاما لعدد من الفيتامينات.

نظراً للحصة الغذائية التي يتناولها الإنسان من الحليب ومشتقاته، فإن فيتامينات A B1 B2 وهي التي تتدخل في القيمة الغذائية للحليب، ويجب أن لا نهمل دور حمض البانتوثنيك ، B12 ، وD، لوجودها بكمية قليلة في غذاء الإنسان العادي، يختلف محتوى الحليب من الفيتامينات بحسب نوع العلف وفصل السنة، حيث لوحظ أن حليب الصيف أغنى من حليب الشتاء بالفيتامينات الذوابة في الدهن.

يحوي حليب الأبقار أغلب الفيتامينات الضرورية لغذاء الطفل وبكميات أكبر من حليب الإنسان عدا فيتامينات E. PP.A وخاصة فيتامين C ، حيث يعد حليب الأبقار فقيراً بفيتامين C مقارنة مع حليب الأم، ولذا يوصى العاملون في مجال التغذية بإضافة هذا الفيتامين لغذاء الطفل سواء عن طريق عصير الفواكه أو مع الخضار، ويبدو أن إضافة فيتامين A غير ضرورية عندما يكون نمو الطفل طبيعياً.

9-8- تبدل القيمة الغذائية للحليب بتأثير المعاملات التي يتعرض لها:

تسبب العمليات التي تجري للحليب كالتركيز، التجفيف، أو التعقيم، والتي تهدف إلى إطالة مدة حفظه، خسارة بسيطة في قيمته الغذائية، ولكن الفائدة الاقتصادية والصحية لهذه العمليات تفوق بكثير الخسارة الضئيلة في قيمته الغذائية.

9-8-1- التسخين:

يؤدي إلى انخفاض القيمة الغذائية حيث يؤثر في الفيتامينات وفي الأحماض الأمينية.

أ-تعد الفيتامينات من الجزيئات المقاومة للهدم عندما توجد في الأوساط الحيوية عدا B1 ، B2 وحمض الأسكوربيك فهي تتأثر بسرعة بتأثير الحرارة، بينما تتأثر الفيتامينات الآخرى بنسبة بسيطة إذا كانت في معزل عن الهواء

والضوء وقد لا تتأثر، لا تبّدل الطرق الجديدة المستخدمة لبسترة الحليب وتعقيمه (طريقة U.H.T) محتوى الحليب من الفيتامينات إلا بنسب بسيطة، وينطبق ذلك على التجفيف بطريقة الرذاذ شرط تطبيق العملية بشكل صحيح وإن لا يتعرض الحليب لدرجات حرارة عالية لزمن طويل، بينما يسبب تعقيم الحليب بطريقة الزجاجات، وتركيز الحليب دون إضافة سكر، والتجفيف بطريقة الأسطوانات، خسارة هامة في فيتامين B1، B12 (حتى 50%)، وانخفاض امتصاص B6، كما يؤدي غليإن الحليب في المنزل إلى خسارة كبيرة في محتوى فيتامينات الحليب.

ب- يساعد التسخين على إسراع التفاعل بين الأحماض الأمينية واللاكتوز ويمكن أن يؤدي إلى تهدمها، ويعد الليزين من أكثرها تهدما، من الناحية العملية، لا يعد الانخفاض في القيمة الغذائية هاما إلا في الحليب المجفف خالي الدسم عندما يخزن بشكل سيئ، حيث يستمر التفاعل في أثناء تخزينه في جو رطب.

يؤثر التسخين في (البروتينات المنحلة) ويزيد نسبة الآزوت اللابروتيني، ولكن ليس لهذا التغيير أية نتيجة على القيمة الغذائية، وهذا ينطبق أيضاً على تحول الكالسيوم من الشكل الذائب إلى الغروي.

9-8-2- الأكسدة:

يساعد الأكسجين المنحل في الحليب على أكسدة حمض الأسكوربيك، ويتم تحريض المرحلة الأولى بوساطة الضوء، يبقى الحمض المؤكسد الناتج فعالاً من الناحية الحيوية، ولكن هذا الشكل غير ثابت، ويتشكل ناتج جديد غير فعال حيوياً، وإن نزع الهواء من الحليب يؤدي إلى الحد من خسارة فيتامين C.

9-8-3- الأشعة:

تهدم الأشعة الشمسية والأشعة فوق البنفسجية بعض الفيتامينات A ، C ، B2 ،B1 بشكل خاص، بينما تعد الفيتامينات الآخرى قليلة التأثر بالأشعة أو لا تتأثر مطلقاً، لذا ينصح بتعبئة الحليب في أوعية قاتمة أو في زجاجات معتمة.

إن تعقيم الحليب بالأشعة يملك تأثيراً مشابهاً لتأثير الأشعة فوق البنفسجية، بالإضافة لظهور طعم غير مقبول، يليه أكسدة، بينما لا يحدث أي تغير في القيمة الغذائية للبروتينات.

للأشعة فوق البنفسجية (والأشعة الشمسية التي تحتوي على هذه الأشعة) تأثير خاص في بعض الستيرولات التي تتحول إلى فيتامين D3، ولكن استخدام هذه الطريقة غير مسموح في بعض دول العالم لصعوبة التحكم وضبط هذه العملية.

9-8-4- التجميد والتجفيد:

لايؤثر التجميد ولا التجفيد (تجفيف بعد التجميد) في القيمة الغذائية للحليب.

9-8-5- إضافة المواد الحافظة:

إن إضافة الماء الأكسجيني بكميات مناسبة يؤدي إلى حفظ الحليب وليس له تأثير سام، كما أنه لا يسبب تغيرات كبيرة في مكونات الحليب عدا الخسارة الكلية لفيتامين C . ويعارض العاملون في مجال التغذية إضافة المواد الحافظة للحليب.

9-9- القيمة الغذائية لنواتج الحليب المختلفة:

أ-الحليب المركز والمجفف:

لقد رأينا سابقاً تأثير المعاملات الحرارية المستخدمة لتركيز الحليب الطبيعي وتجفيفه، ويملك الحليب المركز والمجفف بطريقة الرذاذ والمصنوع بالطرق الحديثة وبشكل صحيح والمحفوظ في شروط جيدة، قيمة غذائية أقل بقليل من القيمة الغذائية للحليب الطازج، لا يحتاج الحليب المركز المحلى بإضافة السكروز إلى تعقيم، وبالتالي تحافظ الفيتامينات على حيويتها، أما الحليب بالمركز غير المحلى والحليب المجفف بطريقة الاسطوانة فيعدان من المواد الحساسة ويفقدان قسما كبيراً من فيتاميناتها وقسما من الليزين.

ب-الزبدة:

تملك الزبدة القيمة الغذائية للمادة الدهنية للحليب بالإضافة إلى قيمة الفيتامينات الذوابة في الدهن A، D خاصة، وهي تعد من الأغذية المكملة الممتازة، فاستهلاك

50 غ من الزبدة يومياً يمكن إن يؤمن 15% من الطاقة الضرورية للبالغين و 20-50 % من كمية فيتامين A الضرورية، أما عند الطفل فهي تؤمن 25% من الطاقة و 20-50% من فيتامين D (زبدة صيف)، ولكن الزبدة لا يمكن إن تحل محل الحليب لأنها تفتقر إلى مكوناته الكاملة. تتميز الزبدة بنقطة إنصهار منخفضة، لذا فهي تمتص تقريباً بشكل كامل في أثناء الهضم إذا استهلكت بكميات معتدلة.

ج – الجبن: يعد الجبن من الأغذية الممتازة نظراً لقيمته الغذائية العالية ولسهولة هضمه، لذا يفضل استهلاكه أكثر من الحليب كما يعد الجبن غذاء حافظاً للبالغين وضرورياً للنمو عند الصغار، لاحتوائه على بروتينات ذات قيمة حيوية عالية، بالإضافة إلى احتوائه على المعقد فوسفور- كالسيوم – فيتامينD ، عند مقارنة القيمة الغذائية للحليب مع الجبن يلاحظ ما يلي:

1-تختلف القيمة الفيتامينية للجبن عنها في الحليب، وخاصة فيما يتعلق بمجموعة الفيتامينات الذوابة في الماء، حيث يفقد الجبن قسما من هذه الفيتامينات وتذهب مع المصل، وتقدر نسبة الفيتامينات الذوابة في الماء والتي تبقى في الجبن بـ 25%. وبالمقابل يقوم الغطاء الميكروبي والفطري(الفطور التي تنمو على السطح وفي داخل الخثرة خاصة) باصطناع عدد من الفيتامينات التابعة لمجموعة B ، وهذا ثابت فيما يتعلق بفيتامين B2 خاصة . فقد تبين إن:

100 غ جبن طازج ذي خثرة قاسية يحوي 0.3 مغ من فيتامين B2 .

100 غ من جبن يحوي فطوراً خارجية (كاممبرت) يحوي 0.6 مغ B2 .

100 غ من جبن يحوي فطوراً داخل الخثرة (أجبان زرقاء) يحوي 0.7 مغ B2

أما فيما يتعلق بالفيتامينات الذوابة في الدهون فإن نسبتها في الجبن تتعلق بنسبة وجود الدهن في الجبن.

2-القيمة الحيوية لبروتينات الجبن أقل بقليل من بروتينات الحليب نظراً لضياع قسم من البروتينات الذوابة في الماء في أثناء التخثر.

يمكن إن يحل الجبن محل الحليب، ولكن يفضل إن يستهلك الحليب كما هو محدد في الحصة الغذائية، وإن استهلاك 120 غ جبناً أبيض يمكن إن يحل محل استهلاك نصف لتر من الحليب.

وتقدر الحصة اليومية الموصى منها من منتجات الحليب كالتالي:

العمر	حليباً /لتر	جبناً /غ
2 سنة	$^1/_2$	30
3– 6 سنة	$^1/_2$	35
7–9 سنة	$^1/_2$	35
بالغين رجال	$^1/_2$	40–50غ
بالغين –نساء	$^1/_2$	40غ
نساء حوامل أو مرضعات	$^1/_2$	40 غ

د– الألبان المتخمرة:

– تقدم زراعة البكتيريا المنتجة لحمض اللبن كالمكورات *Streptococcus* أو العصويات *Lactoacillus* في المنتجات اللبنية فائدة غذائية هامة تعتمد على نوع البكتيريا المستخدمة والتي يمكن إيجازها بما يلي:

أ– تفرز البكتيريا أنزيمات محللة للبروتينات واللاكتوز والليبيدات و تسهل امتصاصها وينتج عن ذلك زيادة القيمة الحيوية للنواتج المتخمرة.

ب– زيادة محتوى النواتج المتخمرة بفيتامينات B التي تركبها الأحياء الدقيقة.

ج– تخفيض الحساسية الناتجة عن اللاكتوز

د– إنتاج مواد مضادة لنمو البكتيريا الضارة (حمض اللبن، الماء الأكسجيني).

هـ- التأثير المضاد للكولسترول.

من المؤكد إن استهلاك اللبن الرائب من قبل الأطفال الصغار يؤدي إلى توازن جيد في الأحياء الدقيقة المعوية، ويهضم الأطفال الرضع الألبان المتخمرة بسهولة حليب الأم نفسها.

كما إن تشكل حمض اللبن يزيد من الحركية الحيوية للكالسيوم ويساعد على امتصاصه، كما يوصى باستخدام اللبن من قبل الأشخاص الذين يعانون من نقص في أنزيم اللاكتاز.

9-10- وجود بعض المواد الخطرة في منتجات الألبان:

يحوي الحليب بعض المواد الخطرة، والتي يجدر إن نعيرها إنتباهاً خاصاً، وتصل هذه المواد إلى الحليب من عدة مصادر أهمها:

1-استهلاك الحيوان لمواد غير قابلة للاستقلاب تصل إلى الضرع.

2-المعالجة الموضعية للضرع ببعض العقاقير والتي تنتقل للحليب فيما بعد.

3-تلوث الحليب بالوسط الخارجي كاستخدام المبيدات الحشرية مثلاً.

ا- المبيدات الحشرية:

سائر المبيدات الحشرية سامة للإنسان بنسب مختلفة، ولكن بعضها لا يمر للحليب عندما يستهلك من قبل الحيوان، وهذه الحالة تنطبق على الفوسفات العضوية السامة جداً، والتي تتعدل بسرعة وتصبح غير سامة في أثناء عمليات الاستقلاب أما المبيدات الكلورية فتتميز بثباتها وحبها الكبير للدهون مما يجعلها تقاوم و في المركبات الحاوية نسبة عالية من الدهون خاصة ،وتقدر نسبة مرورها إلى الحليب بحدود 20-40 %، ولا تغير عمليات الاستقلاب التي تتعرض لها الكلوريدات العضوية في الكبد من طبيعتها ولا تخفض من كميتها إلى كميات قليلة كما لا تؤثر المعاملات الحرارية لهذه المبيدات إلا بكمية ضئيلة أيضاً، وبالمقابل فالأشعة فوق البنفسجية والماء الأكسجيني ذات تأثير مخرب لهذه المبيدات.

ب- ملوثات من أصل صناعي:

يحوي الحليب مركبات كلورية عضوية أخرى مثل ثنائي فينيل متعدد الكلور Poly Chlorobiphényles(PC) والتي تستخدم بكثرة في بعض الصناعات الكهربائية الميكانيكية وهي تحوي 1-10 ذرات كلور في الجزيء الواحد، يتم استقلاب هذه المواد في جسم الحيوان، وتختفي المركبات الحاوية نسبة قليلة من الكلور بشكل كامل، ومع هذا يحوي الحليب 0.4 جزءاً بالمليون منها.

ج- المضادات الحيوية:

تكمن خطورة المضادات الحيوية في إيجاد بكتريا مقاومة لهذه المركبات، بالإضافة إلى تشكل بعض الحساسية تجاهها، عند معالجة الحيوان الموضعية بالمضادات الحيوية، فإن كميات الحليب الناتجة مباشرة بعد المعالجة تحتوي كميات كبيرة منها، لذا فيجب عدم بيع هذا الحليب وعدم استهلاكه.

د- العناصر المشعة:

يحوي الحليب عناصر مشعة لفترة طويلة، ناتجة عن إنتشار هذه العناصر بسبب الانفجارات التجريبية المتتابعة في الطبيعة ثم تصل إلى الحليب، إن أهمية هذه العناصر في الوقت الحاضر قليلة عدا في المناطق الجبلية والماطرة.

يمتص الإنسان بسهولة عنصرين مشعين هما اليود 131 الذي يسبب السرطان عند الأطفال، ولحسن الحظ فإن فترة نشاط هذا العنصر قليلة (8 أيام)، عدا السترانشيوم 90 الذي يملك مدة نشاط طويلة (28 سنة) ويبقى خطراً لأنه يتثبت على العظام محل الكالسيوم، والجدير بالذكر إن للجسم قدرة على التمييز بين الكالسيوم والسترانشيوم، حيث يمر الكالسيوم بسهولة وبسرعة أكبر من السترانشيوم عندما يكونان في الحليب، كما إن زيادة نسبة الكالسيوم تقلل من خطر تلوث الحليب بالسترانشيوم 90.

هـ- مواد خطرة ناتجة عن تحولات ثانوية:

تنطبق هذه الحالة على الأمينات غير الطيارة الناتجة عن نزع مجموعة الكربوكسيل COOH أنزيمياً من الأحماض الأمينية لبعض النواتج المتخمرة، كالجبن الذي يحوي دائما أمينات بنسبة بسيطة، حيث تفرز بعض البكتريا أنزيمات نازعة لمجموعة COOH، وتكون هذه الأنزيمات نشطة في وسط حامضي pH = 6 مثل Lactobacillus و Micrococcus وتتراكم هذه المواد في الأجبان المسواة لفترة طويلة أو في الأجبان الفاسدة لدرجة كبيرة.

يتم هدم الأمينات عند الإنسان السليم في الكبد بوساطة أحادي أمين أكسيداز Mono amine oxydase معطياً ألدهيدات تطرح من الجسم، والجدير بالذكر إن لبعض الأدوية تأثيراً مانعاً لنشاط هذا الأنزيم كالأدوية الخافضة للضغط، لذا فعند الأشخاص المعالجين بهذه الأدوية، تمر الأمينات في الدم وتظهر على أشكال خاصة عند هؤلاء، مثال التيروزين يعطي التيرامين الذي يؤدي إلى زيادة الضغط الشريإني.

د- النترات – والنتروزآمين:

يشغل وجود النترات في الحليب منظمات الصحة العالمية، يحوي الجبن خاصة كميات لا بأس بها من النترات ، وعندما تتطلب الصناعة إضافة نترات البوتاسيوم أو الصوديوم للحليب المعد للتخثر خاصة، وتسمح بعض الدول بكمية قدرها 20 غ/100 لتر، 90 % من هذه الكمية تقريباً يوجد في المصل أما الجبن فيحتوي على 50-80 مغ / كغ ثم تقل هذه الكمية تدريجياً في أثناء الإنضاج، يحتوي الحليب على كميات ضئيلة من النترات 0.1-0.2 مغ /كغ وتصل هذه الكمية إلى 5 مغ / كغ في الحليب المركز وتصبح الكمية مرتفعة في الحليب المجفف، والجدير بالذكر إن المعاملات الحرارية للحليب تزيد كمية النترات فيه.

يتم إرجاع النترات في الجبن وفي النواتج المتخمرة الآخرى إلى نتريت بوساطة بعض البكتريا مثل Lactobacillus. ويخشى بأن يتفاعل النتريت مع الأمينات الثانوية والثالثية المتشكلة في أثناء إنضاج الجبن معطية مركبات النتروز أمين السامة والتي

تسبب السرطانات، في الحقيقة إن وجود النتريت غير معروف وربما يتم إرجاعه إلى أزوت، كما لا يمكن اكتشاف النتروز أمين في الجبن إذا وجد بكميات أقل من 1 ميكروغرام / كغ.

9-11- تعديل حليب الأبقار وإغناؤه (حليباً مصنعاً):

أ- الهدف والوسائل:

تم اقتراح تعديل تركيب الحليب المعد للاستهلاك للأسباب التالية:

1-تحسين الصحة العامة بشكل عام.

2-إعداد غذاء للأطفال من حليب الأبقار.

وإن الوسائل المستخدمة للوصول لهذا الهدف هي:

1-إضافات مختلفة: فيتامينات- معادن – مواد بروتينية.

2-تغذية الأبقار بمواد خاصة(زيوت محمية بهدف زيادة حمض اللينولييك).

3-معاملات خاصة مثال تحلل اللاكتوز.

تتمثل الإضافات المستخدمة عادة بإضافة كمية من الفيتامينات، وإضافة مركبات يودية لعلاج نقص افراز الغدة الدرقية أو إضافة الفلور لحماية الأسنان، أو أملاح الحديد والنحاس لعلاج أمراض فقر الدم، كما يضاف الليزوزيم كمضاد لنشاط البكتيريا كما يضاف حمض اللينولييك.

ب- المظاهر البيوكيميائية لغذاء الأطفال الرضع:

إن تغذية الأطفال الرضع على حليب الأبقار يؤدي إلى زيادة نسبة إنتشار الأمراض وزيادة نسبة الوفيات مقارنة بالأطفال الذي يتناولون حليب أماتهم، أما في البلاد المتطورة فيتم تغذية الأطفال على الحليب المصنع معدل التركيب وتنعدم الظاهرة السابقة، وهناك عدة ملاحظات حول استخدام حليب الأبقار في تغذية الأطفال الصغار أهمها:

1-نسبة بروتينات المصل / الكازئين في حليب المرأة مختلفة عن حليب الأبقار، كما إن هناك اختلافاً في مجال الدهن وفي السكريات الأحادية التي توجد بنسبة ضئيلة في حليب الأبقار مقارنة بحليب المرأة.

2-فيما يتعلق بالمواد المضادة للبكتيريا الموجودة في الحليب، يبدو أن حليب الإنسان أفضل من حليب الأبقار في تغذية الصغار نظراً لمحتواه المرتفع من هذه المواد والمشكلة هنا أن نظام للبكتيريا هو نظام معقد، فمنذ زمن طويل يفكر بعضهم بإضافة أنزيم الليزوزيم لحليب الأبقار المعد لتغذية الأطفال، ولكن هذه الإضافة لا تشكل إلا تصحيحاً جزئياً، حيث تبيّن أن هناك مجموعة من المواد تؤدي دوراً في هذه العملية، كما أن للسكريات الأحادية الموجودة في حليب المرأة دوراً في إنتخاب الأجناس البكتيرية التي تعيش في الأمعاء. كما درس بعضهم دور التوتياء في الحليب وبينوا أن امتصاصه في حليب الإنسان يكون سهلاً بسبب البروست غلاندين E2 Prostglandine الموجود في حليب الإنسان ولا توجد في حليب الأبقار.

3-يعتقد بعضهم إن حليب الأبقار يساهم في تبدل الميكروبات المعوية للأطفال بفعل الـ pH المرتفع في الأنابيب المعوية، مما يؤدي إلى نمو سلالات بكتيرية ممرضة للإنسان، وتوقف نمو البكتيريا الأصلية، وانخفاض تأين الكالسيوم والحديد. من الجدير بالذكر إن القوة المعايرة لحليب الأبقار أكبر منها في حليب الإنسان.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المصطلحات العلمية

فرنسي	عربي
Acide aminé	حمض أميني
acides aminés essentiels	أحماض أمينية أساسية
acides gras essentiels	أحماض دهنية أساسية
Acide butyrique	حمض الزبدة
acide folique	حمض الفوليك
Acide gras	حمض دهني
acides gras tans alimentaires (TFA	الأحماض الدهنية الغذائية ترانس
Acide lactique	حمض اللبن
Acides volatiles	حموض طيارة
Acidité	حموضة
Affinage	تسوية ، إنضاج
Allergie	حساسية ، تحسس
Amphotère	مذبذب
Anti oxygène	مضادات الأكسجين
Arome	نكهة
Autolyse	تحلل ذاتي
Auto oxydation	أكسدة ذاتية
Azote non protéique	أزوت لا بروتيني
Babeurre	مخيض
Bactéries coliformes	البكتريا القولونية

Bactéries lactique	البكتريا المنتجة لحمض اللبن
Barattage	خض
Beurre	زبدة
Biosynthèse	اصطناع (بناء حيوي)
Brunissement	اسمرار
brunissement enzymatique	اسمرار إنزيمي
Caillé	خثرة
Caséine	كازئين
Catalase	كاتالاز
Chromatographie	كروماتوغرافيا
chromatographie en phase gazeuse	كروماتوغرافيا الطور الغازي
Chymosine	منفحة
Coenzyme	تميم أنزيم
Coagulation	تخثر
Colostrum	لبأ ، سرسوب
Conductivité	ناقليه
conductivité électrique	الناقلية الكهربائية
Crème	قشدة
Crèmes glacées	مثلجات لبنية
décarboxylation des acides aminés	نزع الأمين من الأحماض الأمينية
décongeler	إزالة الجليد
Défauts de gout	عيوب الطعم
dégazer	إزالة الغاز

dégivrage	إزالة الجليد
dégradation des sucres	هدم السكريات
dégraisser	نزع الدسم
degré d'insaturation	درجة عدم الاشباع
Dénaturation	تشوه
Dénaturation de protéines de lactosérums	هدم بروتينات المصل
Densité	كثافة
desserts laitiers	حلويات الألبان
desulphoration d'acides aminés	إزالة الكبريت من الأحماض الأمينية
diacétyle	ثنائي الأستيل
Dialyse	تحال ، ديلزة
diglyceride	غليسيريد ثنائي
dipeptidase	دي ببتيداز
dipeptide	ثنائي الببتيد
disaccharide	سكر ثنائي
Ecrémage	فرز القشدة
Ecrémeuse	فراز
Electrode	مسرى ، الكترود
Electrophorèse	رحلان كهربائي
émulsification	استحلاب
émulsion	مستحلب
Endo enzyme	أنزيم داخلي
endopeptidase	اندوببتيداز

enrichissement	إغناء
Entreprise laitière	منشآت الألبان
époxydes	ايبوكسيد
ergostérol	ارغوستيرول
estérification	أستره
esters	استرات
Exo enzyme	أنزيم خارجي
exopeptidases	اكزوببتيداز
Extrait sec	جوامد الحليب ، المستخلص الجاف
Extrait sec dégraissé	جوامد لادهنية
Ferments lactiques des produits laitiers	بادئات بكتيرية
Fermentation lactique	تخمر لبني
ficins	فيسين
Flaveur	نكهة
f.p	نقطة التجمد
Fromage	جبن
galactosamine	غالاكتوز امين
galactosidases	غالاكتوزيداز
globules gras	الحبيبات الدهنية
glycosides	الغلوسيدات
Gout	طعم
graisses	الدهن
Halophile	محب للملح

Hétéro fermentative	لا متجانسة التخمر
Homo fermentative	متجانسة التخمر
Homogenisation	تجنيس
huiles comestibles	الزيوت المأكولة
Hydrogénation	هدرجة
hydrolases	إنزيمات الحلمأة
Hydrolyse	حلمأة
Hydrophile	محب للماء
Hydrophobe	كاره للماء
Immunité	مناعة
Immunoglobulines	غلوبيولينات المناعة
inhibiteurs de l'enzyme	مثبطات الأنزيم
Instantanéisation	تلحيظ
Indice d’iode	الرقم اليودي ، معامل اليود
Isoélectrique .point	نقطة التعادل الكهربائي
isomérases	إنزيمات المماكبة
Lactalbumine α	الفالاكتالبومين
Lactase	لاكتاز
Lactoglobulines β	بيتالاكتوغلوبيولين
Lactopéroxydase	اللاكتوبيروكسيداز
Lactose	لاكتوز ، سكر الحليب
Lactosérum	مصل الحليب
Lactose synthétase	لاكتوز سانتيتاز

Lait	حليب
lait de chèvre	حليب الماعز
lait dégraissé	حليب خالي الدسم
Lait en poudre	حليب مجفف
Lait entier en poudre	حليب مجفف كامل السم
laiterie	مصنع ألبان
lait évaporé	الحليب المكثف
lait humain	حليب الانسان
laits liquides	الحليب السائل
Lécithines	ليسيثينات
Leucocytes	الكريات البيضاء
Levures	خمائر
Lipase	ليباز
Lipolyse	تحلل دهني
Lyophilisation	تجفيد ، تجفيف بالتجميد
Lysozyme	ليزوزيم
Mammites	التهاب الضرع
Matières azotés	المواد الآزوتية
Matières grasse	المواد الدهنية
Matières sèches	المواد الجافة
Matières minérales	المواد المعدنية
Maturation	تسوية ، إنضاج
membrane des globules gras	غشاء الحبيبة الدهنية

Métalloprotéines	بروتينات معدنية
Micelle	مذيلة ، جسيمات
mousses	رغاوي
Odeur	رائحة
oxydoréductases enzymatiques	أنزيمات الأكسدة والإرجاع
Oxydoréduction	أكسدة وإرجاع
Pasteurisation	بسترة
Phosphatase	فوسفاتاز
Phospholipides	فوسفوليبيدات
Poisson gout	الطعم السمكي
Poudre de lait	حليب مجفف
Présure	منفحة
Protéase	بروتياز (أنزيم)
Protéolyse	تحلل بروتيني
Protéose peptones	بروتيوز ببتون
Rancidité	تزنخ
dans la ،Refroidissement profond transformation du lait cru	التجميد العميق في تصنيع الحليب الخام
Sableuse texture	قوام رملي
Salage	تمليح
Saponification	تصبن
saveur	نكهة
Sérumalbumines	البومين المصل

stabilité de l'émulsion	استقرار المستحلب
Standardisation	تعديل التركيب
Stérilisation	تعقيم
Stérols	ستيرولات
technologie des produits laitiers	تكنولوجيا الألبان
Tension superficielle	التوتر السطحي
Texture	قوام
Transférase	أنزيمات النقل
Triglycérides	غليسريدات ثلاثية
U .H.T	معاملة بالحرارة فوق العالية
Ultrafiltration	الترشيح فوق العالي
Ultraviolet	أشعة فوق بنفسجية
vitamines liposolubles	الفيتامينات الذوابة بالماء
Xanthine oxydase	زانثين أكسيداز
Yaourt	اللبن الرائب

Damascus University

المراجع العلمية

المراجع العربية

1 –صياح أبو غرة ،1993، كيمياء وتحليل الألبان منشورات جامعة دمشق.

2 –صياح أبو غرة ، أحمد هدال ،1995، تكنولوجيا الألبان (مشتقات الحليب الدهنية) منشورات جامعة دمشق

المراجع الأجنبية:

C. (1984) Science du Lait. Principes des Techniques ،1-Allais Paris، 3rd Editions،Laitières

dairy processing editor ramesh associate ،2008،2-Chandan.c. editors .arun kilara nagendra p .shah and quality assurance.

، P.F. (ed.) (1982-1989) Developments in Dairy Chemistry،3-Fox ، Elsevier Applied Science Publishers،3 and 4، 2،Volumes 1 ،London.

، P.F. (ed.) (1992-1997) Advanced Dairy Chemistry،4-Fox 2 and 3Elsevier Applied Science Publishers and ،Volumes 1 London،Chapman & Hall

Dairy Chemistry and Biochemistry Published by ،5-Fox P.F 1998 Blackie

advanced dairy ،h.2006،l،6-Fox p.f. and mc Sweeney p

third edition. ،chemistry volume 2 lipids

S. (1959) Principles of Dairy ، R. and Patton،7-Jenness John ،Chemistry

، R.G. (ed.) (1995) Handbook of Milk Composition،8-Jensen Academic PressSan Diego

advanced dairy ،9-Mc Sweeney p.l.h .and fox p.f. 2009

and minors ، water salts ،chemistry volume 3 lactose constituents .third **edition**

dairy fats and related ،2009،10-Tamime a .y.

،ltd.، johnwiley and sons ،products. Edited by a publication.

2008 ، britz and Richard k Robinson ،11 -Trevor j

edited by ،advanced dairy sciences and technology ، Blackwell publishing.

R. (1984) Dairy Chemistry and ، P. and Jenness،12-Walstra John Wiley،Physics

j.a.(eds) (1974) ،and Alford،a.h.، johonson،b.h.،13- weeb
USA.،ct،avi Westport،fundamentals of dairy chemistry .2nd end

E.H. (eds) ، M. and Marth، Keeney، R.، Jenness، N.P.،14-Wong
Van ، 3rd edn،(1988) Fundamentals of Dairy Chemistry
New York،Norstrand Reinhold

Milk and Dairy ، 2013،15-Young W. and George F.W. Haenlein
Composition and ،Products in Human Nutrition Production
Publication، Ltd.،Health A John Wiley & Sons

، 1 ، dairy science and technology handbook،16- Hui y. k.1992
principals and properties VCH.

اللجنة العلمية :

د. سمير سليق

د. أحمد هدال

د. انطون طيفور

المدقق اللغوي :

د. محمد موعد

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية